

---

# Untersuchung der Polymerdynamik in Abhängigkeit von Kettenlänge, Temperatur und Druck mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen

---

**Polymer dynamics at various chain lengths, temperatures and pressures investigated by  
molecular dynamics simulations**

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation von Dipl. Phys. André Bormuth aus Mannheim-Neckarau  
Dezember 2012 — Darmstadt — D 17

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Physik  
Institut für Festkörperphysik

---

Untersuchung der Polymerdynamik in Abhängigkeit von Kettenlänge, Temperatur und Druck mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen  
Polymer dynamics at various chain lengths, temperatures and pressures investigated by molecular dynamics simulations

Genehmigte Dissertation von Dipl. Phys. André Bormuth aus Mannheim-Neckarau

1. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel
2. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn

Tag der Einreichung: 26.11.2012

Tag der Prüfung: 17.12.2012

Darmstadt — D 17



---

## Erklärung zur Dissertation

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 26.11.2012

---

(André Bormuth)



---

## Zusammenfassung

---

Unter Verwendung von Molekuldynamik Simulationen werden Dynamik und Struktur von Schmelzen aus ataktischem Polypropylenoxid variabler Kettenlänge  $N$  bei verschiedenen Drücken  $p$  und Temperaturen  $T$  studiert. Beginnend mit der Analyse segmenteller Relaxationsprozesse wird die Glasdynamik untersucht und der Frage nachgegangen, wann ein Molekül zu einem Polymer wird, d.h. ab welcher Kettenlänge polymerspezifische strukturelle und dynamische Eigenschaften auftreten. Dabei wird auch die für Polymere charakteristische intramolekulare Heterogenität der Dynamik mit Hilfe von positionsspezifischen Korrelationsfunktionen analysiert. Es gelingt die intramolekular heterogene Mobilität zu eliminieren und so isoliert den intermolekularen Anteil dynamischer Heterogenitäten zu betrachten. Hierbei wird insbesondere die Kopplung zwischen dynamischen Heterogenitäten und der Strukturrelaxation evaluiert und in Form einer von  $N$ ,  $T$  und  $p$  unabhängigen Hyperskalierungsbeziehung mathematisch gefasst. Die polymerspezifische Dynamik wird im Rahmen des Rousemodells ausgewertet und offenbart auf kleinen Längenskalen den dynamischen Heterogenitäten geschuldete Abweichungen von der theoretischen Vorhersage. Der mit steigendem Polymerisationsgrad vorhergesagte Wechsel von Rouse- zu Reptationsverhalten ist nicht scharf, sondern erstreckt sich über einen breiten Kettenlängenbereich. Es wird gezeigt, dass der verzögerte Übergang teilweise durch mobile Endgruppen begründet ist. Der Einfluss geometrischer Restriktionen auf die Strukturrelaxation wird durch die Simulation von Polymeren in Nanoporen untersucht. Durch Analyse der Strukturrelaxation in Abhängigkeit von der Dichte und vom Ort in der Pore, wird der Frage nachgegangen, ob es einen inhärenten Confinementeffekt gibt oder ob die beobachteten Phänomene das Resultat eines Oberflächeneffekts sind. Insbesondere wird gezeigt, dass die spezifische Wechselwirkung des Polymers mit der Wand die dort beobachtete Verlangsamung der segmentellen Relaxation dominiert und diese nicht das Resultat der in Wandnähe erhöhten Dichte ist. Durch benetzen der Pore mit Wasser wird der harte Charakter des Confinements aufgeweicht, die Dichteoszillationen verringern sich und die Strukturrelaxation beschleunigt sich; Wasser wirkt als Schmiermittel.

Using molecular dynamics simulations, we investigate dynamical and structural quantities of atactic polypropylene oxide for various chain lengths, pressures and temperatures. Analyzing segmental relaxation processes, we investigate glassy dynamics and answer the question: when does a molecule become a polymer? Hence we examine at which chain length structural and dynamical quantities exhibit polymer specific characteristics. In doing so we analyze the polymer specific intramolecular heterogeneity with the aid of position-resolved correlation functions. Eliminating intramolecular contributions, we are able to study the pure intermolecular part of dynamical heterogeneities. Furthermore we investigate the coupling of dynamical heterogeneities and structural relaxation, and propose a hyperscaling relation which holds for all  $N$ ,  $T$  and  $p$ . Polymer dynamics are examined within the framework of the Rouse model, and reveal deviations to theoretical predictions on small length scale due to the dynamical heterogeneities of the structural relaxation. By increasing the chain length the predicted change from Rouse to reptation dynamics appears not as a sharp transition, but rather turns out to be a gradual process, broadened over a broad range of chain length. We show that this highly protracted behavior is partially caused by dangling ends. The effect of geometrical restrictions on structural relaxation is examined in simulations of polymers in nanoporous systems. By analyzing the structural relaxation as a function of density and the position in the pore, we check if there exists a generic effect due to confinement, or if the observed phenomena are the result of a surface effect. In particular, we show specific polymer-wall interaction to be more important for the slowdown of segmental relaxation near to the wall than density oscillations. Presence of water at the wall softens the confinement and therefore reduces density oscillations and accelerates structural relaxation. Water acts as a lubricant.

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Molekulardynamik Simulationen</b>	<b>11</b>
2.1	Methodenbeschreibung . . . . .	11
2.2	Kraftfelder . . . . .	13
2.3	Vor- und Nachteile von MD Simulationen . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Systeme</b>	<b>16</b>
3.1	Auswahl der Systeme . . . . .	16
3.2	Implementierung der Systeme . . . . .	16
3.2.1	Bulksysteme . . . . .	16
3.2.2	Polymere im Confinement . . . . .	19
3.2.2.1	PPO in Silica-Confinement . . . . .	19
3.2.2.2	PPO+Wasser in Silica-Confinement . . . . .	25
3.2.2.3	PPO in Confinement aus PPO-Glas . . . . .	27
3.3	Übersicht über die simulierten Systeme . . . . .	28
3.4	Simulationsparameter . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Theorie</b>	<b>32</b>
4.1	Glasübergang . . . . .	32
4.1.1	Phänomenologie . . . . .	32
4.1.2	Modelle . . . . .	36
4.1.3	Perkolationstheorie . . . . .	39
4.1.4	Glasübergang in Polymeren . . . . .	42
4.2	Polymerdynamik . . . . .	43
4.2.1	Kettenmodelle . . . . .	43
4.2.1.1	Frei verbundene Kette . . . . .	44
4.2.1.2	Frei rotierende Kette . . . . .	45
4.2.1.3	Kuhn Länge . . . . .	45
4.2.1.4	Gauß'sche Kette . . . . .	46
4.2.2	Rousemodell . . . . .	46
4.2.2.1	Persistenzeffekte im Rousemodell . . . . .	51
4.2.2.2	Das Volumenausschlussprinzip im Rousemodell . . . . .	52
4.2.3	Röhren-Reptationsmodell . . . . .	53
4.3	Dynamik in beschränkten Geometrien . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>61</b>
5.1	Bulksysteme . . . . .	61
5.1.1	Glasdynamik und segmentelle Relaxation . . . . .	62
5.1.1.1	Kettenlängenabhängigkeit der segmentellen Relaxation . . . . .	62
5.1.1.2	Positionsaufgelöste Analyse von Streckungsparameter und Relaxationszeit . . . . .	72
5.1.1.3	Kettenlängenabhängigkeit der Konformation und Dichte . . . . .	77
5.1.1.4	Vergleich der Kettenlängenabhängigkeit dynamischer und struktureller Größen . . . . .	79
5.1.1.5	Analyse der Kettenlängenabhängigkeit mit Hilfe der Freie Volumen Theorie . . . . .	82
5.1.1.6	Zusammenfassung . . . . .	86
5.1.2	Dynamische Heterogenitäten . . . . .	87
5.1.2.1	Observablen und Definitionsmöglichkeiten . . . . .	88
5.1.2.2	Clusteranalyse . . . . .	92
5.1.2.3	Kopplung von Torsion und Translation . . . . .	98
5.1.2.4	Hyperskalierung . . . . .	99
5.1.2.5	Zusammenfassung . . . . .	108
5.1.3	Analyse von Struktur und Dynamik im Rahmen des Rousemodells . . . . .	110
5.1.3.1	Bindungslänge, Bindungswinkel, Torsionswinkel . . . . .	110

---

5.1.3.2	Statische Größen des Rousemodells . . . . .	113
5.1.3.3	Dynamische Größen des Rousemodells: Modenanalyse . . . . .	117
5.1.3.4	Dynamische Größen des Rousemodells: MSD & OCF . . . . .	122
5.1.3.5	Stabilität der Abbildungsvorschrift des Rousemodells . . . . .	133
5.2	Porensysteme . . . . .	136
5.2.1	Struktur . . . . .	137
5.2.2	Segmentelle Relaxation . . . . .	144
5.2.3	Dynamische Heterogenitäten . . . . .	152
<b>6</b>	<b>Fazit</b>	<b>159</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>164</b>
7.1	Fehlerabschätzungen . . . . .	164
7.1.1	Kraftfelder . . . . .	164
7.1.2	Mischungsregeln . . . . .	164
7.1.3	Cut-off Radien . . . . .	165
7.1.4	Diskretisierungsfehler . . . . .	166
7.2	Analysemethoden . . . . .	167
7.2.1	Radiale Paarverteilungsfunktion . . . . .	167
7.2.2	Inkohärente intermediäre Streufunktion . . . . .	168
7.2.3	Nicht-Gaussizitätsparameter . . . . .	169
7.3	Anpassen von $F_2^{OO}$ . . . . .	170
7.4	Systemabsturz und Datenverlust . . . . .	172
7.5	Ergebnisse: Zusatzmaterial . . . . .	172
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>180</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>196</b>
	<b>Curriculum vitae</b>	<b>198</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>199</b>



---

*“Wer aufört, besser werden zu wollen, hört auf, gut zu sein.”*

Marie von Ebner-Eschenbach

---

## 1 Einleitung

---

Gläser sind von zentraler Bedeutung in unser aller täglich Leben. Gemeinhin werden diese jedoch nur selten bewusst als solche wahrgenommen, wie beispielsweise etwa im Fall von Fenster- oder Autoscheiben. Oft werden umgangssprachlich unter dem Begriff *Glas* lediglich anorganische Festkörper amorpher Struktur — im Speziellen auf Siliziumdioxid aufbauende Verbindungen — verstanden. Tatsächlich umfasst die Definition von Glas allerdings sämtliche Festkörper welche ungeordnet, d.h. amorph und nicht kristallin vorliegen. Entsprechend dieser relativ allgemeinen Definition, ist die Anzahl der darunter fallenden Stoffe sehr vielfältig und die daraus resultierenden Anwendungen sind teilweise kurios<sup>1</sup>.

Der Prozess der Glasherstellung ist seit mehr als 3500 Jahren bekannt [1] und wurde im Laufe der Zeit zunehmend ausgefeilter. Allen Prozessen gemein ist das rasche Abkühlen einer Schmelze, welche sich dabei unter Beibehalt ihrer amorphen Struktur verfestigt. Aus diesem Grund spricht man in Zusammenhang von Gläsern oft auch von erstarrten Flüssigkeiten. Trotz der enormen Zeitspanne seit der Gläser experimentell zugänglich sind, existiert keine Theorie zur vollständigen Beschreibung selbiger, die Dynamik des strukturellen Arrests — der sogenannte *Glasübergang* — ist bisher nur lückenhaft verstanden. Die Entwicklung eines in sich geschlossenen Modells, das alle Aspekte dieses Phänomens konsistent beschreibt, steht bisher noch aus und gilt als eine der zentralen Problemstellungen innerhalb der Physik kondensierter Materie:

*“The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. This could be the next breakthrough in the coming decade. The solution of the problem of spin glass in the late 1970s had broad implications in unexpected fields like neural networks, computer algorithms, evolution, and computational complexity. The solution of the more important and puzzling glass problem may also have a substantial intellectual spin-off. Whether it will help make better glass is questionable.” [2]*

Die Forschung fokusierte sich in der Vergangenheit auf *einfache Flüssigkeiten*<sup>2</sup>, welche vor allem theoretisch vergleichsweise leicht behandelt werden konnten. Ein Großteil des bisherigen Wissens über den Glasübergang begründet sich vorwiegend auf die Studien von niedermolekularen Substanzen. Während für komplexe Moleküle mit ausgeprägten Substrukturen, von experimenteller Seite bereits zahlreiche Studien durchgeführt wurden, stellt sich die Interpretation der empirischen Daten teilweise als äußerst schwierig heraus, folglich ist die Entwicklung sowie Überprüfung theoretischer Modelle nur bedingt möglich. So ist beispielsweise eines der Hauptprobleme vieler Methoden die Messung integraler, d.h. über die komplette Probe gemittelter Größen.

Aufgrund einer detailreichen Substruktur stehen zwangsweise neue Freiheitsgrade zur Verfügung, welche im Allgemeinen zu komplexeren Relaxationskanälen führen. So zeigt sich beispielsweise für lineare Polymere ein hierarchisches Relaxationsverhalten, das sich aus den separaten Zeitdomänen für die Bewegung unterschiedlich großer Strukturen zusammensetzt. Dies findet Ausdruck in der Einteilung der Regime in *Glasdynamik* und *Polymerdynamik*. Inwiefern eine solche Zuordnung vollzogen werden kann, d.h. inwieweit die Glasdynamik auf lokalen Längenskalen von der globalen Polymerdynamik entkoppelt, ist ebenso Gegenstand anhaltender Diskussionen, wie die Frage nach dem Einfluss mobiler Endgruppen innerhalb linearer Moleküle.

Polymere, welche oft auch als Kunststoffe bezeichnet werden, liegen im Allgemeinen amorph<sup>3</sup> vor, d.h. beim Abkühlen der Schmelze vollzieht diese einen Glasübergang. Es stellt sich dabei die Frage, inwiefern die lineare Gestalt der zugrun-

---

<sup>1</sup> So finden beispielsweise Zucker bzw. deren Austauschstoffe in der Lebensmittelindustrie in kristalliner und amorpher Form Verwendung. Das Lösen dieser Stoffe besitzt eine von der Struktur abhängige Wärmetönung, in der Regel verläuft das Lösen der kristallinen Stoffe unter Wärmeaufnahme (endotherm) und das der amorphen unter Abgabe von Wärme (exotherm). Durch geeignete Wahl der Morphologie lässt sich somit eine kühlende oder wärmende Wirkung erzielen, welche z.B. im Fall von Hustenbonbons oder Backwaren gezielt genutzt werden kann. Ebenso besitzen die genannten Substanzen im amorphen Zustand eine gegenüber der kristallinen Struktur beschleunigte Lösungsgeschwindigkeit, wodurch die Süßkraft als höher wahrgenommen wird.

<sup>2</sup> Unter dem Begriff *einfache Flüssigkeit* werden für gewöhnlich niedermolekulare, im Besonderen atomare Systeme subsummiert, die sich durch nahezu kugelsymmetrische Konstituenten mit keinerlei oder nur simpler Substruktur auszeichnen.

<sup>3</sup> Je nach konkreter chemischer Struktur sowie dem durchlaufenen Abkühlprozess, können polymere Systeme auch einen hohen Kristallinitätsgrad aufweisen.



---

deliegenden Moleküle auf die Glasdynamik Einfluss nimmt. Konkret ist beispielsweise von Interesse, wie die Temperatur, ab welcher die Schmelze erstarrt — die sogenannte *Glasübergangstemperatur* — von der Kettenlänge abhängt. Weiterhin ist die Zurückführung dieser und weiterer dynamischer Eigenschaften auf strukturelle Charakteristika Gegenstand aktueller Forschung, welche letztlich die Frage „Wann wird ein Molekül zu einem Polymer?“ zu beantworten sucht. Das Studium von Struktur-Dynamik-Beziehungen ist zentraler Bestandteil von Kapitel 5.1.1.

Eine wesentliche Eigenschaft des Glasübergangs ist die Ausbildung von *räumlich heterogener Dynamik*. So gibt es experimentelle Befunde dafür, dass beispielsweise die Verteilung mobiler Teilchen unter Abkühlung zunehmend von einer Gleichverteilung abweicht. Innerhalb des Systems bilden sich Bereiche hoher Mobilität aus, in welchen ein hohes Maß an Bewegung und strukturellen Umlagerungen stattfindet. Mobile Teilchen neigen folglich unter Annäherung an den Glasübergang dazu Klumpen auszubilden, oft spricht man hierbei von sogenannten *mobilen Clustern*. Obwohl diese Phänomene schon in einer Reihe von Experimenten und auch Computersimulationen beobachtet wurden, sind diese bei weitem noch nicht vollständig verstanden, sondern stellen vielmehr eines der zentralen Probleme der Glasphysik dar. Neben dem Temperaturverlauf der mittleren Clustergröße ist insbesondere von Interesse zu welcher Zeit die Heterogenität maximal ist und wie sich diese Zeitkonstante in Bezug auf die Zeitkonstante der Strukturrelaxation verhält, d.h. „Existiert eine allgemeine Skalierungsvorschrift, welche die Beziehung der einzelnen Zeitkonstanten zueinander quantitativ beschreibt?“ Die fundamentale Frage nach dem Grund für die Ausbildung dynamischer Heterogenitäten ist im Fall polymerer Systeme zu erweitern, um die Fragestellung einer möglichen Kopplung an die Torsionsdynamik der Ketten, d.h. gehen mobile Cluster einher mit einer räumlichen Ungleichverteilung von Diedersprüngen? Folglich stellt sich auch die Frage, inwieweit die Kettenkonnektivität die Ausbildung dynamischer Heterogenitäten beeinflusst, so ist es beispielsweise denkbar, dass ein mobiles Teilchen die Wahrscheinlichkeit dafür erhöht, dass ein — entlang der linearen Sequenz — benachbartes Teilchen ebenfalls mobil ist. Der Einfluss dynamischer Heterogenitäten auf die Strukturrelaxation wird in Kapitel 5.1.2 diskutiert.

Die Kopplung von verschiedenen Bewegungen auf unterschiedlichen Zeitskalen ist ein wichtiger Aspekt der aktuellen Forschung. Während auf kurzen Zeitskalen die Untersuchung einer möglichen Korrelation von Cluster- und Diederdynamik und deren jeweilige Auswirkungen auf die Strukturrelaxation im Fokus stehen, werden im Fall großer Zeitskalen die Auswirkungen der Glasdynamik auf die polymerspezifische Kettendynamik untersucht. Letztere lässt sich im Rahmen des sogenannten *Rousemodells* näherungsweise beschreiben. Es wird vermutet, dass Abweichungen zu den aus dem Rousemodell abgeleiteten theoretischen Vorhersagen teilweise auf den Einfluss lokaler Glasdynamik zurückgehen, so wird davon ausgegangen, dass die Polymerdynamik durch die Glasdynamik *versklavt* wird<sup>4</sup>. Diesem Aspekt wird in dieser Arbeit ebenso nachgegangen, wie der Frage, inwieweit das auf dem Rousemodell aufbauende *Röhren-Reptationsmodell* eine valide Beschreibung der Dynamik langer Ketten gestattet. Von besonderem Interesse ist dabei der Übergang von *unverschlaufenen* zu *verschlaufenen Ketten*. Dieser erweist sich in experimentellen Studien als ein sich über einen sehr breiten Kettenlängenbereich erstreckender Übergangsbereich. Innerhalb dieser Dissertation werden Gründe für dieses Verhalten vorgestellt und damit einhergehend das Leistungsvermögen experimenteller Methoden kritisch betrachtet. Die Betrachtungen zur polymerspezifischen Dynamik finden sich in Kapitel 5.1.3.

Eine in den letzten Jahren — vor Allem aufgrund zunehmend ausgefeilter experimenteller Methoden — mit wachsender Intensität untersuchte Fragestellung, beschäftigt sich mit dem Einfluss räumlich beschränkter Geometrien auf die Glas- und Polymerdynamik. Die zum Zeitpunkt dieser Arbeit verfügbare Literatur zeigt weder ein homogenes Bild, noch existieren bewährte theoretische Konzepte zur Beschreibung der vorwiegend empirischen Daten, welche sich teilweise sogar gegenseitig zu widersprechen scheinen<sup>5</sup>. Um einen Beitrag zu diesem interessanten Forschungsfeld zu leisten, wird den bisher aufgeworfenen Fragen durch teilweises Einbetten der polymeren Systeme in spezielle — in einer Dimension beschränkte — Geometrien nachgegangen. Dabei werden insbesondere auch verschiedene Wandsysteme verwendet, um den chemischen Einfluss der beschränkenden Geometrie zu studieren. Aufgrund der Hydrophilie der in experimentellen Studien häufig verwendeten nanoporösen Silica-Systeme, stellt die wasserfreie Darstellung von Polymerkompositen in experimentellen Studien eine Herausforderung dar. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit weiterhin durch gezielte Zugabe von Wasser das Verhalten verunreinigter poröser Systeme untersucht. Die beschriebenen porösen Systeme werden in Kapitel 5.2 behandelt.

---

<sup>4</sup> Einen guten Überblick über den Einfluss der Glasdynamik auf die Polymerdynamik bietet der Übersichtsartikel von Rössler et al. [3].

<sup>5</sup> Ein prominentes Beispiel für diese Widersprüchlichkeit findet sich in der von McKenna et al. [4] gegebenen Zusammenstellung über das Verhalten der Glasübergangstemperatur als Funktion des Abstandes zur beschränkenden Wand.

---

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation, wird den bereits formulierten, sowie den weiteren innerhalb dieses Kapitels aufgeworfenen Fragen zur Glas- und Polymerdynamik nachgegangen. Zurückgegriffen wird dabei auf Computersimulationen, welche durch die enorme Entwicklung der Rechenleistung in den vergangenen Jahren zunehmend detailreicher und dadurch realitätsnäher wurden und somit heutzutage durchaus prädiktiven Charakter aufweisen. Die in dieser Arbeit verwendeten Molekulardynamik (MD) Simulationen stellen ein Bindeglied zwischen experimentellen und theoretischen Methoden dar und werden folglich teilweise auch als *Computerexperimente* bezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung der dieser Methodik zugrundeliegenden Theorie ist in nachfolgendem Kapitel gegeben. Im Anschluss daran sind in Kap. 3 die untersuchten Systeme, sowie speziell deren Modellierung und Implementierung dargestellt. In Kap. 4 ist die den angegangenen Themengebieten zugrundeliegende Theorie kompakt niedergeschrieben. Diese wird im Rahmen der Präsentation der Ergebnisse in Kap. 5, zu Beginn der jeweiligen Unterkapitel auszugsweise und in sehr knapper Form wiedergegeben, um die vor dem Hintergrund des aktuellen Standes der Forschung offenen Fragestellungen aufzuzeigen und so den Blick des Lesers für die nachfolgenden Daten zu schärfen. Bei der Diskussion der Ergebnisse liegen zunächst lokale, den Glasübergang charakterisierende Observablen im Fokus. Die dort erworbenen Kenntnisse finden sodann bei der anschließenden Analyse der Polymerdynamik Anwendung. Abgeschlossen wird der Ergebnisteil mit Daten zur Dynamik in eingeschränkten Geometrien sowie einem daran anschließenden kapitelübergreifenden Fazit. Im Anhang finden sich einerseits weiterführende Informationen zu den einzelnen Kapitel, welche aus Gründen der Lesbarkeit ausgelagert wurden. Ebenso sind dort in einer Symbolliste die verwendeten Abkürzungen gelistet, sowie die zitierten Literaturstellen in einem entsprechenden Verzeichnis ausgewiesen.

---

## 2 Molekulardynamik Simulationen

---

Die zeitliche Entwicklung eines Vielteilchensystems ist gegeben durch die Schrödinger-Gleichung<sup>1</sup>

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.1)$$

bzw. im klassischen Fall durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen.

$$\vec{F}_i = m_i \cdot \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\nabla_{\vec{r}_i} V \quad (2.2)$$

Unabhängig von der verwendeten Beschreibung der Dynamik eines Systems aus  $N$  Teilchen, ist für  $N \geq 3$  bisher keine geschlossene analytische Lösung bekannt. Aus diesem Grund ist man auf Näherungen und numerische Verfahren angewiesen. So ist beispielsweise für viele Fragestellungen die Kenntnis des Systems nur zu einigen (diskreten) Zeitpunkten ausreichend. Molekulardynamik Simulationen setzen genau an diesem Punkt, durch computergestützte Berechnung analytisch abgeleiteter Näherungen mittels hocheffizienter Algorithmen an.

---

### 2.1 Methodenbeschreibung

---

Die Beschreibung molekularer Systeme durch die Schrödinger-Gleichung (2.1) führt bereits bei kleinen Systemen zu einem enormen Rechenaufwand, sodass zum Zeitpunkt dieser Arbeit typischerweise nur Systeme mit bis zu 100 Atomen für einige Pikosekunden simuliert werden können. Aufgrund des enormen Komplexitätsgrades quantenmechanischer Verfahren, sogenannter *ab-initio-Methoden*, ist ein Zurückgreifen auf klassische Verfahren unabdingbar, um makromolekulare Systeme effektiv beschreiben zu können. Die Ableitung adäquater Kraftfeldausdrücke sowie die Gewinnung der zugehörigen Kraftfeldparameter wird in Kapitel 2.2 diskutiert, im Folgenden wird die Existenz eines an das System angepassten Kraftfeldes vorausgesetzt.

Die Aufgabe der MD Simulation besteht in der Lösung des Systems aus  $N$  gekoppelten Differentialgleichungen gegeben durch Gl. (2.2). Hierzu werden die Differentialgleichungen zunächst diskretisiert, wodurch sich Ort und Geschwindigkeit jedes Teilchen zu einem Zeitpunkt näherungsweise aus Ort und Geschwindigkeit des Teilchens zum vorangegangenen Zeitschritt berechnen lassen. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen lassen sich somit näherungsweise durch iteratives Integrieren lösen und es ergibt sich die Trajektorie des Systems im Phasenraum. Die Randbedingungen zum Lösen der Differentialgleichungen sind durch den zu Beginn vom System okkupierten Punkt im Phasenraum gegeben. Oft werden hierfür die Teilchen auf einem Gitter entsprechend einer Kristallstruktur angeordnet oder mit Hilfe eines Monte-Carlo-Algorithmus zufällig im Raum angeordnet. Die Geschwindigkeitsvektoren werden im Allgemeinen entsprechend einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung zufällig generiert. Der globale MD Algorithmus lässt sich in 4 Schritte unterteilen:

1.) Input:	$\{\vec{r}_i(t_0)\}, \{\dot{\vec{r}}_i(t_0)\}, V(\{\vec{r}_i\})$
2.) Kräfte berechnen:	$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V(\{\vec{r}_i\})$
3.) Konfiguration aktualisieren:	$\{\vec{r}_i(t_n)\} \mapsto \{\vec{r}_i(t_{n+1})\}$ $\{\dot{\vec{r}}_i(t_n)\} \mapsto \{\dot{\vec{r}}_i(t_{n+1})\}$
4.) Trajektorie speichern:	schreibe $\{\vec{r}_i(t_{n+1})\}, \{\dot{\vec{r}}_i(t_{n+1})\}$ zurück zu Schritt 2.)

---

<sup>1</sup> Die Schrödinger-Gleichung gilt nur unter Vernachlässigung relativistischer Effekte. Im allgemeinen Fall ist die Dirac-Gleichung zu verwenden.

Die Schritte 2.) – 4.) werden wiederholt, bis die gewünschte Länge der Trajektorie erreicht ist.

Nachfolgend wird die in Schritt 3.) zugrunde gelegte Diskretisierung diskutiert<sup>2</sup>. Hierbei werden aus dem kontinuierlichen Zeitintervall  $[0, t_e] \subset \mathbb{R}$  äquidistante Zeitpunkte  $t_n$  mittels der Definition

$$\begin{aligned}\delta t &\equiv \frac{t_e}{L} \\ t_n &\equiv n \cdot \delta t, \quad n = 0, \dots, L\end{aligned}\tag{2.3}$$

ausgewählt. Infolgedessen geht der Differentialquotient des kontinuierlichen Falls in einen Differenzenquotienten über. Für Geschwindigkeit und Beschleunigung zum Zeitpunkt  $t_n$  gilt somit:

$$v(t_n) = \left[ \frac{dx}{dt} \right]_n \equiv \frac{x(t_{n+1}) - x(t_n)}{\delta t}\tag{2.4}$$

$$a(t_n) = \left[ \frac{d^2x}{dt^2} \right]_n \equiv \frac{v(t_n) - v(t_{n-1}))}{\delta t} = \frac{x(t_{n+1}) - 2x(t_n) + x(t_{n-1}))}{\delta^2 t}\tag{2.5}$$

Der Ort zum Zeitpunkt  $t_{n+1}$  ergibt sich entsprechend zu:

$$x(t_{n+1}) = 2x(t_n) - x(t_{n-1}) + \frac{F(t_n)}{m} \delta t^2\tag{2.6}$$

Anhand der neuen Koordinaten kann die Geschwindigkeit<sup>3</sup> aktualisiert werden, es gilt:

$$x(t_n) \rightarrow F(t_n) \rightarrow x(t_{n+1}) \rightarrow v(t_n) \rightarrow F(t_{n+1}) \rightarrow x(t_{n+2}) \rightarrow \dots\tag{2.7}$$

Der inhärente Fehler der Diskretisierung skaliert quadratisch mit der Schrittweite  $\delta t$  (s. Kap. 7.1.4). Der Zeitschritt wird mit typischerweise  $\delta t = 1\text{fs} - 2\text{fs}$  so gewählt, dass sich atomare Schwingungen auflösen lassen, Diskretisierungsfehler klein und die Rechenzeit akzeptabel sind.

Der so vorgestellte *Verlet Algorithmus* [5–7] stützt sich auf die Integrationsmethode von Strömer [8], weshalb er oft auch als *Strömer-Verlet Algorithmus* [9] bezeichnet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der sogenannte *Leapfrog Algorithmus* [5, 9, 10] verwendet, da sich dieser einerseits gegenüber dem Verlet Algorithmus durch geringere Rundungsfehler auszeichnet und zudem andererseits die Verwendung effizienter Thermostaten und Barostaten gestattet<sup>4</sup>. Der Leapfrog Algorithmus unterscheidet sich von dem Verlet Algorithmus im Wesentlichen durch die Tatsache, dass Ort und Geschwindigkeit zu unterschiedlichen — um  $\delta t/2$  verschobenen — Zeitpunkten evaluiert werden. Es lassen sich folgende Zusammenhänge ableiten:

$$v(t_{n+1/2}) = v(t_{n-1/2}) + \frac{F(t_n)}{m} \delta t\tag{2.8}$$

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + v(t_{n+1/2}) \delta t\tag{2.9}$$

Die Simulationen wurden mit Hilfe der Simulationssoftware *Gromacs* [11–15] 4.0.4 und 4.5.3 durchgeführt<sup>5</sup>. Um Oberflächeneffekte zu minimieren wurden hierbei in allen durchgeführten Simulationen periodische Randbedingungen [9] verwendet. Elektrostatische Wechselwirkungen wurden mit Hilfe der *particle mesh Ewald* Methode (PME) [16, 17]

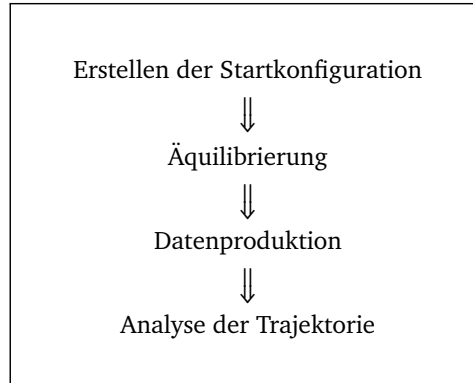
<sup>2</sup> Da die 3 Raumrichtungen entkoppeln wurde sich aus Gründen der Übersichtlichkeit auf den 1 dimensional Fall beschränkt.

<sup>3</sup> Um Diskretisierungsfehler zu minimieren, ist es besser die Geschwindigkeit nicht durch den einseitigen Differentialquotienten (2.4) sondern den zentralen Differentialquotienten (7.9) anzunähern.

<sup>4</sup> Die kombinierte Anwendung des weiter unten aufgeführten Nosé-Hoover Thermostaten und Parrinello-Rahman Barostaten ist innerhalb der genutzten Simulationssoftware *Gromacs* nur für den Leapfrog Algorithmus implementiert, welcher auch gleichzeitig die Standard-Integrationsmethode des Simulationspackets darstellt.

<sup>5</sup> Es wurde sichergestellt, dass die Simulationsdaten nicht von der verwendeten Programmversion abhängen.

berechnet. Während bei der klassischen Ewaldsummation die Wechselwirkungsenergien der Punktladungen direkt im r- und k-Raum aufsummiert werden, wird bei der PME Methode die Ladungsverteilung auf ein Gitter abgebildet und fouriertransformiert (FFT). Die reziproke Wechselwirkungsenergie ergibt sich sodann durch Summation über das Gitter im k-Raum. Während die klassische Ewaldsummation entsprechend  $\mathcal{O}(N^2)$  quadratisch mit der Teilchenzahl skaliert, wächst diese im Fall von PME nur entsprechend  $\mathcal{O}(N \log(N))$  an, wodurch sich enorme Zeiteinsparungen erreichen lassen. Allgemein ergibt sich für jede Simulation folgende Vorgehensweise:



Die vorgelegte Startkonfiguration — welche hier oft durch Anordnung der einzelnen Moleküle auf einem regelmäßigen Gitter realisiert wird — befindet sich im Allgemeinen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Durch Kopplung des Systems an einen Thermostaten und einen Barostaten, d.h. durch Simulation im sogenannten *NpT Ensemble*<sup>6</sup> werden Temperatur und Dichte korrekt eingestellt, das System ist sodann äquilibriert. Die so erhaltene Konfiguration dient als Ausgangspunkt für die Produktion von Daten. In dieser Arbeit wurde hierfür das *NVT Ensemble*<sup>7</sup> verwendet, welches gegenüber dem simplen *NVE Ensemble*<sup>8</sup> Temperaturdrifts korrigiert. Für die Temperaturkopplung wurde der *Nosé-Hoover Thermostat* [18, 19], für die Druckkopplung der *Parrinello-Rahman Barostat* [20, 21] verwendet. Hierdurch wird eine mathematisch korrekte Reproduktion des kanonischen Ensembles gewährleistet. Die konkrete Implementierung der betrachteten Systeme ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Für eine detaillierte Beschreibung von MD Methoden sei auf die angegebene Literatur [9, 22–24] verwiesen.

## 2.2 Kraftfelder

Die Energie eines quantenmechanischen Systems ergibt sich durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung.

$$\hat{H} \left| \psi \left( \{\vec{R}\}, \{\vec{r}\} \right) \right\rangle = E \left| \psi \left( \{\vec{R}\}, \{\vec{r}\} \right) \right\rangle \quad (2.10)$$

Hierbei werden die Koordinaten der Atomrümpfe durch  $\{\vec{R}\}$  und die der Elektronen durch  $\{\vec{r}\}$  dargestellt. Unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Annahme getroffen, dass sich die Bewegungen der Atomkerne und der Elektronen trennen lassen. Diese Näherung ist aufgrund des Massenunterschieds von über 3 Größenordnungen plausibel und wird oft auch als adiabatische Näherung bezeichnet. Die Atomrümpfe werden somit als ortsfest angesehen und bilden ein konstantes Potential für die Elektronenbewegung. Die Wellenfunktion des Gesamtsystems lässt sich somit als Produkt der Kern-Wellenfunktion und der Elektronen-Wellenfunktion schreiben

$$\left| \psi \left( \{\vec{R}\}, \{\vec{r}\} \right) \right\rangle = \left| \psi_c \left( \{\vec{R}\} \right) \right\rangle \cdot \left| \psi_e \left( \{\vec{R}\}, \{\vec{r}\} \right) \right\rangle \quad (2.11)$$

Hierbei gehen die Ortsvektoren  $\{\vec{R}\}$  der Kerne nur als Parameter in die Wellenfunktion  $\psi_e$  der Elektronen ein. Folglich zerfällt die Schrödinger-Gleichung in 2 Teile:

$$\hat{H}_c \left| \psi_c \left( \{\vec{R}\} \right) \right\rangle = E_c \left| \psi_c \left( \{\vec{R}\} \right) \right\rangle \quad (2.12)$$

$$\hat{H}_e \left| \psi_e \left( \{\vec{R}\}, \{\vec{r}\} \right) \right\rangle = E_e \left| \psi_e \left( \{\vec{R}\}, \{\vec{r}\} \right) \right\rangle \quad (2.13)$$

<sup>6</sup> Im NpT Ensemble werden die Teilchenzahl N, der Druck p und die Temperatur T festgehalten.

<sup>7</sup> Das NVT Ensemble (konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen, konstante Temperatur) wird auch *kanonisches Ensemble* genannt.

<sup>8</sup> Das NVE Ensemble beschreibt ein System konstanter Energie und heißt *mikrokanonisches Ensemble*.

Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich als Summe aus Kernbeitrag und elektronischem Anteil

$$E = E_e + E_c \quad (2.14)$$

Die Gleichungen (2.12) und (2.13) können zumindest näherungsweise durch quantenchemische Standardverfahren, wie beispielsweise Hartree-Fock (HF), Störungstheorie nach Møller-Plesset (MP), Dichtefunktionaltheorie (DFT) oder Coupled Cluster (CC) Methoden gelöst werden<sup>9</sup>. Nimmt man weiterhin an, dass sich die Elektronen im Grundzustand befinden, so ergibt sich die Energie rein formal als Hyperfläche im Raum der Kernkoordinaten  $\{\vec{R}\}$ . Strukturelle Größen, wie beispielsweise Bindungslängen, Bindungswinkel usw. ergeben sich unmittelbar durch die Konfiguration des Systems im globalen Energieminimum. Durch Abbilden der Energiehyperfläche  $E(\{\vec{R}\})$  auf die klassische potenzielle Energie  $V(\{\vec{R}\})$  und Beschreibung selbiger mittels empirischer Funktionen findet der Übergang zur Newton'schen Mechanik statt. Das Potenzial zerfällt in gebundene (intramolekulare) und ungebundene (intermolekulare) Anteile:

$$V(\{\vec{R}\}) = \underbrace{\sum_{\text{Bindungen}} V^b(R_{ij}) + \sum_{\text{Winkel}} V^w(\theta_{ijk}) + \sum_{\text{Dieder}} V^d(\phi_{ijkl})}_{V^{\text{intra}}(\{\vec{R}\})} + \underbrace{\sum_{i>j} V^Q(R_{ij}) + \sum_{i>j} V^C(R_{ij})}_{V^{\text{inter}}(\{\vec{R}\})} \quad (2.15)$$

Es existiert eine Vielzahl funktionaler Formen zur Beschreibung der jeweiligen Beiträge [24], nachfolgend werden die hier verwendeten angegeben. Deformationen von Bindungslängen und Bindungswinkel werden gewöhnlich durch *harmonische Potentiale* beschrieben:

$$V^b(R_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 \quad (2.16)$$

$$V^w(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^w (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.17)$$

Zur Beschreibung von Diederwinkeln wird meist das *Ryckaert-Bellemans Potenzial* [28] verwendet:

$$V^d(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\phi - \pi))^n \quad (2.18)$$

Die ungebundenen Wechselwirkungen unterteilen sich in elektrostatische Wechselwirkungen, welche durch das *Coulomb Potenzial*<sup>10</sup> erfasst werden

$$V^C(R_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (2.19)$$

und quantenmechanische Restwechselwirkungen<sup>11</sup>  $V^Q(R_{ij})$ , welche meist entweder durch das *Buckingham Potenzial*

$$V^{BH}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-B_{ij} R_{ij}) - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} \quad (2.20)$$

oder das *Lennard-Jones Potenzial*

$$V^{LJ}(R_{ij}) = \frac{C_{ij}^{(12)}}{R_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}^{(6)}}{R_{ij}^6} = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.21)$$

beschrieben werden. Hierbei stellt das Buckingham Potenzial für übliche Temperaturen eine realistischere Beschreibung dar, allerdings ist es aufwändiger in der Berechnung und kann im Ultrahochtemperaturbereich zu unphysikalischen Effekten führen. Ursache für die Problematik im Bereich hoher Temperaturen ist die Tatsache, dass das Buckingham Potenzial für kleine Abstände  $R_{ij}$  nicht — wie etwa das Lennard-Jones Potenzial — gegen  $+\infty$ , sondern nach Ausbildung eines Potenzialbergs gegen  $-\infty$  läuft, s. Abb. 3.5. Folglich ist das Buckingham Potenzial nur für Temperaturen zulässig, für welche garantiert ist, dass der Potenzialberg eine unüberwindbare Hürde darstellt. Die Parameter  $k_{ij}^b, R_{ij}^0, k_{ijk}^w, \theta_{ijk}^0, C_n, A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, C_{ij}^{(12)}, C_{ij}^{(6)}$  ergeben sich durch Anpassen an die Energiehyperfläche und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht berechnet, sondern aus der Literatur entnommen.

<sup>9</sup> Eine Einführung in die aufgelisteten Methoden findet sich in der Literatur [25–27] und würde den Rahmen dieser Arbeit deutlich überschreiten.

<sup>10</sup> Die sogenannten Partialladungen  $q_i$  können hierbei auf vielfältige Weise bestimmt werden [29, 30]. Eine eindeutige Vorschrift für die Abbildung der dreidimensionalen Ladungsverteilung auf die Atomrümpfe existiert nicht.

<sup>11</sup> Diese Restwechselwirkungen werden oft im Fall kleiner Abstände als *Pauli-Abstoßung* und im Fall großer Abstände als *van der Waals Anziehung* bezeichnet.

---

## 2.3 Vor- und Nachteile von MD Simulationen

---

Molekulardynamische Simulationen stellen ein Bindeglied zwischen Experiment und Theorie dar. Durch kritische Betrachtung der in Kap. 2.1 und 2.2 beschriebenen Methodik, ergeben sich unter anderem folgende Limitierungen:

- (i) Aufgrund der klassischen Beschreibung können Quantenphänomene (Tunneleffekt, Knüpfen/Brechen chemischer Bindungen) nicht beschrieben werden.
- (ii) Näherung der quantenchemischen Daten durch künstliche Kraftfelder mit cut-off Länge.
- (iii) Periodische Randbedingungen können zu unphysikalischen internen Korrelationen führen.
- (iv) Beobachtungszeitfenster beschränkt sich auf den Bereich  $fs$  bis  $ns/\mu s$ .

Eine Reihe gewichtiger Argumenten validieren den Wert molekulardynamischer Methoden, so zeichnen sich diese durch folgende Vorteile gegenüber strikt analytischen und rein experimentellen Vorgehensweisen wie folgt aus:

- (I) Analytisch nicht geschlossen lösbare Vielteilchenprobleme können näherungsweise gelöst werden.
- (II) Beschreibung der Dynamik molekularer System ausgehend von (klassischen) Grundprinzipien.
- (III) Kenntnis der Trajektorie im Phasenraum ermöglicht die direkte, modellfreie Berechnung aller Observablen. Dies erlaubt insbesondere die Berechnung physikalischer Effekte, die messtechnisch nicht oder nur indirekt zu erfassen sind.
- (IV) Die Präparation reiner System ohne jegliche Verunreinigung ist möglich.



---

## 3 Systeme

---

### 3.1 Auswahl der Systeme

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Struktur und Dynamik verschiedener Polymerschmelzen im Bulk sowie in beschränkten Geometrien (Confinement) untersucht. Bevor in den nachfolgenden Kapiteln der Aufbau der einzelnen Systeme diskutiert wird, soll an dieser Stelle die Auswahl der betrachteten Systeme begründet werden.

Da ataktisches Polypropylenoxid (PPO) nicht in der Lage ist zu kristallisieren, auch nicht teilweise, eignet es sich sehr gut zur Modellierung amorpher Polymerschmelzen. Die im Rückgrad vorhandene Etherfunktionalität führt zu polaren Gruppen entlang einer Kette und somit dazu, dass PPO in der Lage ist Salze zu lösen. Dies macht PPO aus Sicht der Anwendung interessant für den Einsatz in Polymerelektrolyten [31, 32]. Weiterhin ist ein gewichtiges Argument die Existenz eines mehrfach validierten expliziten Kraftfeldes zur Modellierung von PPO, welches eine präzise Beschreibung der Dynamik aller Atome erlaubt [33, 34].

Um den Einfluss geometrischer Restriktionen zu studieren, wurden Systeme aus planparallelen Wänden verwendet. Diese weisen eine einfache Struktur auf und schränken die Bewegungsfreiheit einer Polymerschmelze in lediglich einer Dimension ein. Diese Art der Einschränkung lässt sich als spezielle Pore verstehen, welche den Übergang darstellt von einem unbeschränkten Bulksystem zu einem System innerhalb einer sogenannten MCM-Pore<sup>1</sup>, welche eine Beschränkung in zwei Dimensionen realisiert. Es wird an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich im Nachfolgenden durch die Terminologie *Pore* stets auf ein System aus planparallelen Wänden, entsprechend Abb. 3.3 bezogen wird. Da Silica in MD Simulationen einfach zu handhaben ist und auch in Experimenten häufig als Porenmaterial verwendet wird, wurde das Confinement daraus erstellt. Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Wand auf die Dynamik der eingeschlossenen Schmelze zu untersuchen, wurde das Confinement zusätzlich auch durch Verwendung einer erstarrten Polymerschmelze als Wandmaterial realisiert. Es ist offensichtlich, dass die Besonderheit einer chemisch identischen Restriktion sich nur innerhalb der Simulation umsetzen lässt.

---

### 3.2 Implementierung der Systeme

---

---

#### 3.2.1 Bulksysteme

---

Zur Beschreibung von PPO wurde ein von Smith et al. [33] anhand quantenchemischer Rechnungen entwickeltes Kraftfeld verwendet. Das Kraftfeld erlaubt die explizite Beschreibung jedes Atoms, es handelt sich um ein sogenanntes *all-atom model*. Hierdurch erreichen die Simulationen einen hohen Grad an Realitätsnähe, sind jedoch sehr rechenintensiv. Chemische Bindungen sowie Bindungswinkel werden durch harmonische Potentiale entsprechend Gl. (2.16) und (2.17) beschrieben, Diederwinkel sind durch Ryckaert-Bellemans Potentiale (2.18) gegeben. Ungebundene Wechselwirkungen werden durch Coulomb (2.19) sowie Buckingham Potentiale (2.20) erfasst. Die verwendeten und für den Gebrauch von Gromacs [15] umgerechneten Parameter sind in den Tabellen 3.1 - 3.3 angegeben. Es wurde gezeigt [33, 34, 37], dass das zugrunde gelegte Kraftfeld strukturelle und thermodynamische Größen korrekt reproduziert.

Zur Beobachtung kettenlängenabhängiger Effekte wurden die in Kap. 3.3, Tab. 3.7 und 3.8 aufgeführten Systeme erstellt. Aus Gründen akzeptabler Rechenzeit wurden die Systeme so gewählt, dass diese sich stets aus  $\approx 4000$  Teilchen zusammensetzen. Bei der Erstellung der Systeme wurde auf Programme von Vogel et al. zurückgegriffen [38, 39], welche leicht angepasst wurden und das Erzeugen beliebig langer PPO-Ketten angeordnet auf einem 3D-Gitter ermöglichen. In Abbildung 3.1 ist solch eine *Startkonfiguration* für 24 PPO-Ketten der Länge  $N = 16$  dargestellt<sup>2</sup>. Ausgehend davon wurde eine Energieminimierung mit Hilfe des Steepest Descent Algorithmus [24] durchgeführt, um lokale Strukturen zu relaxieren. Anschließend wurde die sich daraus ergebende Konfiguration durch Kopplung des Systems an einen Thermostat und Barostaten im NpT Ensemble äquilibriert (s. Kap. 2.1). Die charakteristischen Simulationsparameter sind in Kap. 3.4, Tab. 3.11 gelistet. Das System wurde als äquilibriert angesehen, sobald die Temperatur  $T$ , sowie die Dichte  $\rho$

---

<sup>1</sup> Mobil Composition of Mater [35, 36]

<sup>2</sup> Alle im Rahmen dieser Arbeit visualisierten Konfigurationen wurden mit dem Programm *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [40, 41] durchgeführt.



lediglich um ihre Mittelwerte fluktuieren und das System mindestens für eine Zeitspanne  $\tau_s$  (vgl. Kap. 5.1.1.1) äquivalent der typischen Zeit der Strukturrelaxation simuliert wurde. Die sich aus Abb. 3.1 ergebende äquilibrierte Struktur ist in Abb. 3.2 veranschaulicht. Es zeigt sich, dass durch dieses Vorgehen amorphe Polymerschmelzen erzeugt werden können, Kristallisationseffekte werden unabhängig von der Kettenlänge  $N$ , dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  zu keinem Zeitpunkt beobachtet.

Bindungslänge			Bindungswinkel		
$V^b(R_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2$			$V^w(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^w (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2$		
$k_{ij}^b$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^2}$ ]	$R_{ij}^0$ [nm]		$k_{ijk}^w$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol rad}^2}$ ]	$\theta_{ijk}^0$ [deg]	
C – O	309419	0.140	C – O – C*	623.9	109.23
C – H	274249	0.109	C – O – C	623.9	108.33
C – C	258756	0.152	O – C – H	468.9	110.07
			O – C* – C <sup>2</sup>	498.6	107.66
			O – C* – C <sup>3</sup>	498.6	111.17
			O – C – C*	498.6	105.96
			C – C – H	359.2	109.49
			C – C* – C	452.2	111.33
			H – C – H	322.4	108.30

Diederwinkel						
$V^d(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\phi - \pi))^n$						
	$C_0$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ]	$C_1$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ]	$C_2$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ]	$C_3$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ]	$C_4$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ]	$C_5$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ]
H – C <sup>T</sup> – O – C <sup>2</sup>	-1.6957	5.0872	0	-6.7829	0	0
C <sup>T</sup> – O – C <sup>2</sup> – H	-1.6957	5.0872	0	-6.7829	0	0
C <sup>T</sup> – O – C <sup>2</sup> – C*	-1.1200	3.1507	1.4236	-2.8472	0	0
O – C <sup>2</sup> – C* – H	-0.7118	2.1354	0	-2.8472	0	0
O – C <sup>2</sup> – C* – O	-12.3726	4.0405	10.2163	-6.1968	0	0
O – C <sup>2</sup> – C* – C <sup>3</sup>	4.2498	4.1242	-0.1256	0	0	0
H – C <sup>2</sup> – C* – H	-0.5862	1.7585	0	-2.3447	0	0
H – C <sup>2</sup> – C* – O	-0.7118	2.1354	0	-2.8472	0	0
H – C <sup>2</sup> – C* – C <sup>3</sup>	-0.5862	1.7585	0	-2.3447	0	0
C <sup>2</sup> – C* – O – C <sup>2</sup>	-4.4173	6.0502	1.0049	-9.4626	0	0
C <sup>2</sup> – C* – C <sup>3</sup> – H	-0.5862	1.7585	0	-2.3447	0	0
H – C* – O – C <sup>2</sup>	-1.6957	5.0872	0	-6.7829	0	0
H – C* – C <sup>3</sup> – H	-0.5862	1.7585	0	-2.3447	0	0
C* – O – C <sup>2</sup> – H	-1.6957	5.0872	0	-6.7829	0	0
C* – O – C <sup>2</sup> – C*	11.7864	3.3287	-4.2707	4.1870	0	0
H – C* – O – C <sup>T</sup>	-1.6957	5.0872	0	-6.7829	0	0
C <sup>2</sup> – C* – O – C <sup>T</sup>	-4.4173	6.0502	1.0049	-9.4626	0	0
C <sup>3</sup> – C* – O – C <sup>T</sup>	0.2094	-0.2931	-0.5024	0	0	0
C* – O – C <sup>T</sup> – H	-1.6957	5.0872	0	-6.7829	0	0

**Tabelle 3.1:** Intramolekulare Potenzialparameter für PPO entnommen aus [33] und dargestellt in SI-Einheiten zur direkten Verwendung in Gromacs [15]. Hierbei bezeichnet C\* ein chirales Kohlenstoffatom, C<sup>2</sup> ein Kohlenstoffatom mit 2 gebundenen H-Atomen, C<sup>3</sup> die Methyl-Seitengruppe und C<sup>T</sup> die terminalen Methylgruppen. Soweit die Parameter unabhängig von den Substituenten des Kohlenstoffatoms sind, wurde abkürzend C verwendet.

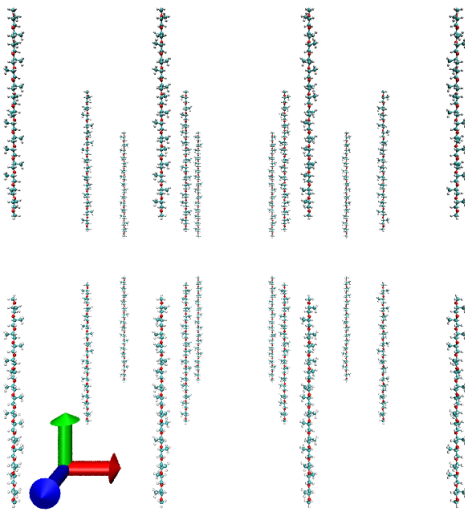
Ausgehend von einem auf diese Weise äquilibrierten System wurden die eigentlich relevanten Simulationen im NVT Ensemble durchgeführt. Es ist hierbei wichtig hervorzuheben, dass es aufgrund endlicher Systemgröße im NpT Ensemble zu beobachtbaren Fluktuationen der Boxgröße kommt. Um für den Produktionslauf im NVT Ensemble eine Systemkonfiguration sicherzustellen, welche sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist somit aus dem Äquilibrierungslauf ein Zustand nahe der mittleren Boxgröße zu verwenden. Die charakteristischen Simulationsparameter für NVT Simulationen unterscheiden sich gegenüber NpT Simulationen lediglich durch das Ausbleiben der Druckkopplung (s. Kap. 3.4 Tab. 3.11).

Atom	Ladung in e	Masse in u
$C^T$	-0.2327	12.0110
$C^*$	+0.4260	12.0110
$C^2$	-0.1622	12.0110
$C^3$	-0.5298	12.0110
$O^T$	-0.2348	15.9994
$O$	-0.3308	15.9994
$H^T$	+0.1167	1.0880
$H^1$	-0.0121	1.0880
$H^2$	+0.0952	1.0880
$H^3$	+0.1395	1.0880

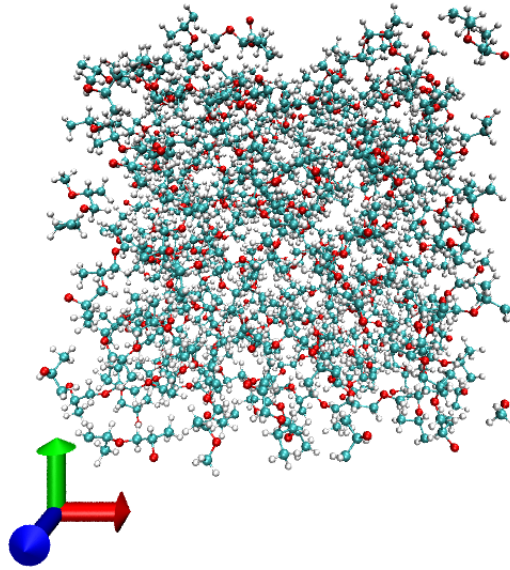
**Tabelle 3.2:** Partialladungen und Massen für PPO [33].

Buckingham Potenzial			
$V^{BH}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-B_{ij}R_{ij}) - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6}$			
	$A_{ij} \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$B_{ij} \left[ \frac{1}{nm} \right]$	$C_{ij} \left[ \frac{kJ \cdot nm^6}{mol} \right]$
$C - C$	62705	30.90	$2.683030 \cdot 10^{-3}$
$O - O$	317563	40.63	$1.670194 \cdot 10^{-3}$
$H - H$	11096	37.40	$1.147238 \cdot 10^{-4}$
$C - H$	18088	34.15	$5.786434 \cdot 10^{-4}$
$O - C$	141110	35.77	$2.116947 \cdot 10^{-3}$
$O - H$	59355	39.02	$4.375415 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 3.3:** Inter-molekulare Potenzialparameter für PPO entnommen aus [33] und dargestellt in SI-Einheiten zur direkten Verwendung in Gromacs [15].



**Abbildung 3.1:** Startkonfiguration: 24 PPO-Ketten der Länge  $N = 16$  angeordnet auf einem Gitter. Farbcodierung: C, O, H.



**Abbildung 3.2:** Äquilibriertes System: 24 PPO-Ketten der Länge  $N = 16$  nach Energieminimierung und ausreichender Zeitentwicklung im NpT Ensemble. Bei der verwendeten Darstellung wurden alle Atome in die Simulationsbox gefaltet, das entfaltete System ist in Abb. 7.3 veranschaulicht.

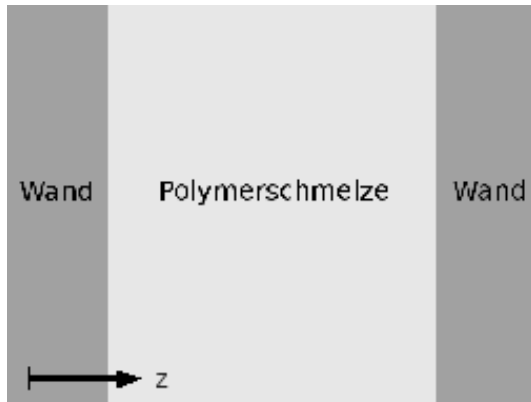
---

### 3.2.2 Polymere im Confinement

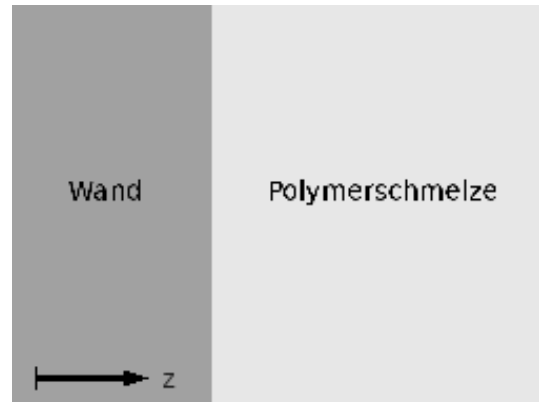
---

Um die Struktur und Dynamik von Polymerschmelzen in beschränkten Geometrien zu untersuchen wurden 3 verschiedene Systemtypen erstellt. Es handelt sich in allen Aufbauten um eine dünne Schicht aus Polymerschmelze, welche durch 2 planparallele Wände eingeschlossen ist (s. Abb. 3.3). Aufgrund der periodischen Randbedingungen lässt sich diese Struktur auf ein System aus Polymerschmelze mit nur einer Wand zurückführen (s. Abb. 3.4). Dies erleichtert die Implementierung innerhalb der Simulationssoftware.

Um den Vergleich mit Daten aus Bulk-Simulationen zu gewährleisten, wurde in allen Systemen PPO als Polymerschmelze verwendet. Das Kraftfeld hierfür wurde der Literatur [33] entnommen und ist in Kap. 3.2.1 beschrieben. Die Zusammensetzung der Wand wurde variiert. Die sogenannten *Silica Systeme* (s. Kap. 3.2.2.1) zeichnen sich durch Wände aus amorphem Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) aus, welche an der Oberfläche mit *Silanolgruppen* ( $\text{SiOH}$ ) abgesättigt sind. *Feuchte Silica Systeme* (s. Kap. 3.2.2.2) bauen auf dieser Struktur auf, beinhalten jedoch eine *Monolage Wasser* an der Wand. In *fPPO Systemen* (s. Kap. 3.2.2.3) ist nicht nur die Polymerschmelze, sondern auch die Wand aus PPO aufgebaut. Um hierbei die Formstabilität der Wand sicherzustellen wurden die entsprechenden PPO-Ketten eingefroren<sup>3</sup>. Die Systeme werden nachfolgend separat diskutiert, dabei wird insbesondere auch auf die Oberflächenstruktur jeweils eingegangen.



**Abbildung 3.3:** Prinzipieller Aufbau der betrachteten beschränkten Systeme. Die Polymerschmelze ist in z-Richtung durch 2 planparallele Wände eingeschlossen.



**Abbildung 3.4:** Aufgrund periodischer Randbedingungen ist dieser so implementierte Systemaufbau identisch zu Abb. 3.3.

---

#### 3.2.2.1 PPO in Silica-Confinement

---

Aufgrund der Nähe zum Experiment besteht in den sogenannten *Silica Systemen* die Begrenzung aus amorphem Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$ . Die Grenzflächen der Wand sind als Folge des Herstellungsprozesses durch Silanolgruppen ( $\text{SiOH}$ ) funktionalisiert. Eine fundierte Charakterisierung der Eigenschaften von Silica findet sich in der Literatur [42, 43]. Eine wesentliche Eigenschaft von  $\text{SiO}_2$  ist die Ausbildung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern im kristallinen sowie im amorphen Zustand. Im amorphen Zustand weisen die an den Ecken miteinander verbundenen Tetraeder keine regelmäßige Struktur auf, es existiert keine Fernordnung.

Ein mathematisch simples und innerhalb der MD-Gemeinde oft benutztes Modell zur Beschreibung von Siliziumdioxid ist das von B. W. H. van Beest, G. J. Kramer und R. A. van Santen auf Grundlage von quantenchemischen Rechnungen entwickelte Kraftfeld, welches oft als *BKS Potenzial* [44] bezeichnet wird. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen Silizium und Sauerstoff durch ein effektives Paarpotenzial bestehend aus einem Coulomb- und einem Buckingham Anteil folgender Gestalt beschrieben:

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

---

<sup>3</sup> Die Tatsache, dass die PPO-Ketten der Wand eingefroren sind, spiegelt sich in der Abkürzung fPPO (frozen PPO) wider.

Die entsprechenden Kraftfeldparameter sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Das BKS Potenzial reproduziert die experimentell bestimmte Struktur von Siliziumdioxid korrekt [45, 46], allerdings weist es eine gegenüber experimentellen Messungen deutlich erhöhte Glasübergangstemperatur auf. Dies ist für die hier relevanten strukturellen Größen unbedeutend, führt jedoch aufgrund der Divergenz des Buckingham Anteil gegen  $-\infty$  für  $r \rightarrow 0$  im Hochtemperaturbereich zu Problemen beim Erstellen von Silicaschmelzen. Um eine ausreichende Pauli-Abstoßung auch bei hohen Temperaturen zu gewährleisten und ein Überwinden des Potenzialberges auszuschließen, wird für Temperaturen  $T > 3000K$  das Buckingham Potenzial durch ein entsprechend angepasstes Lennard-Jones Potenzial ersetzt. Die Kraftfeldparameter hierfür finden sich in Tabelle 3.4.

Atom	Masse in u	Ladung in e
Si	28,0800	+2,4
O	15,9994	-1,2

	$A_{ij} \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$B_{ij} \left[ \frac{1}{nm} \right]$	$C_{ij} \left[ \frac{kJ \cdot nm^6}{mol} \right]$
Si – Si	0,0	0,0	0,0
Si – O	1737084	48,7	$1,28844 \cdot 10^{-2}$
O – O	133997	27,6	$1,68848 \cdot 10^{-2}$

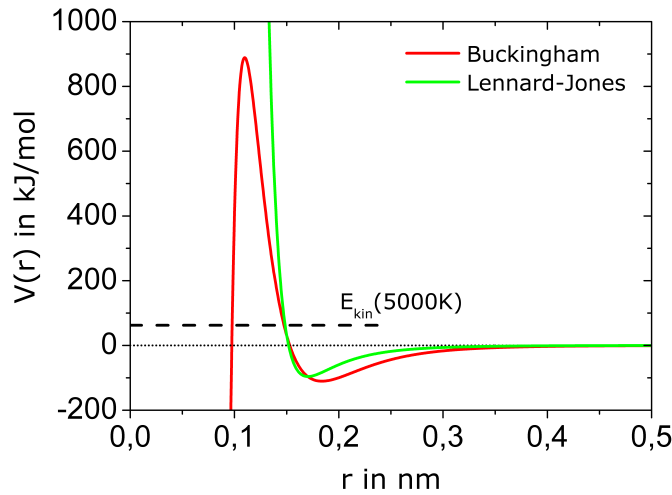
  

	$C_{ij}^{(6)} \left[ \frac{kJ \cdot nm^6}{mol} \right]$	$C_{ij}^{(12)} \left[ \frac{kJ \cdot nm^{12}}{mol} \right]$
Si – Si	0,0	0,0
Si – O	$4,7063 \cdot 10^{-3}$	$5,7680 \cdot 10^{-8}$
O – O	$-9,5259 \cdot 10^{-3}$	$1,1796 \cdot 10^{-6}$

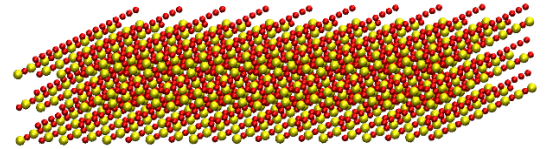
**Tabelle 3.4:** Kraftfeldparameter für das BKS Potenzial entnommen aus [44]. Im Hochtemperaturbereich wurde das Buckingham Potenzial aufgrund ungenügender Pauli-Abstoßung durch ein Lennard-Jones Potenzial ersetzt (vgl. Abb. 3.5).

Das prinzipielle Vorgehen beim Erstellen einer amorphen  $SiO_2$  Struktur besteht im schnellen Abkühlen einer Schmelze. Hierzu werden in einer Simulationsbox mit den Abmessungen (4,5nm,4,5nm,1,0nm) 480 Si sowie 960 O Atome auf einem 3 dimensional Gitter angeordnet (s. Abb. 3.6). Durch Kopplung an ein Wärmebad bei  $T = 5000K$  wird durch Simulation des Systems über einen Zeitraum von 60ns im NVT Ensemble eine Silicaschmelze der Dichte  $\rho = 2,365g/cm^3$  erzeugt (vgl. [47]). Durch sukzessives Abkühlen des Systems innerhalb von 200ns auf eine Temperatur von  $T = 450K$  ergibt sich ein Silicaglas (s. Abb. 3.7). Zur Analyse der so erhaltenen Struktur sind in Abb. 3.8 die radialen Paarverteilungsfunktionen  $g_{Si-O}(r)$ ,  $g_{O-O}(r)$  sowie  $g_{Si-Si}(r)$  dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zu experimentellen Daten für amorphes Silica [48], insbesondere werden die Nächste-Nachbar Abstände (Si–O: 0,162nm, O–O: 0,265nm, Si–Si: 0,312nm) reproduziert. Dies validiert den beschriebenen Herstellungsprozess. Die charakteristischen Simulationsparameter sind in Kap. 3.4, Tab. 3.11 aufgeführt.

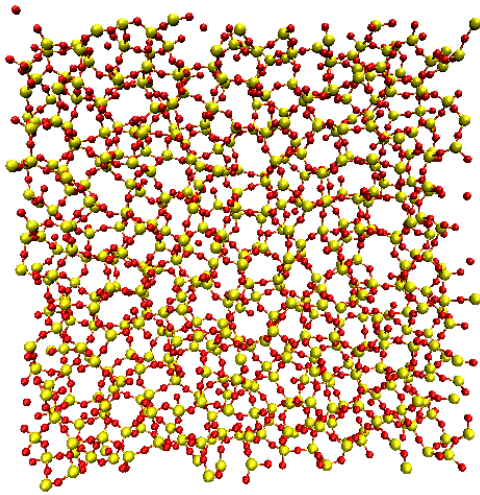
Die Simulation des Systems im Bulk, d.h. mit periodischen Randbedingungen, erlaubt die ungestörte Ausbildung einer unregelmäßigen Struktur eckenverküpfter  $SiO_4$  Tetraeder. Um das System als Porenwand gemäß Abb. 3.4 zu verwenden, sind die periodischen Randbedingungen in z-Richtung zu entfernen. Hierdurch werden  $SiO_4$  Tetraeder gebrochen und es entstehen ungesättigte Siliziumatome ( $SiO_i$ , mit  $i < 4$ ), welche unphysikalisch sind. Um dies zu korrigieren, sind zusätzliche Sauerstoffatome so in das System einzufügen, dass alle zerstörten Tetraeder gemäss der periodischen Randbedingungen strukturerhaltend wiederhergestellt werden. Es lassen sich nun 2 unterschiedliche Typen von Sauerstoffatomen definieren: *bridging oxygens* (bO), welche an 2 Siliziumatome gebunden sind, somit eine Verknüpfung zwischen 2 Tetraedern darstellen und *nonbridging oxygens* (nbO), welche nur an ein Siliziumatom gebunden sind, folglich Oberflächendefekte darstellen. Aus Experimenten ist bekannt, dass Bindungen zwischen Silizium und nbO nicht stabil sind, sondern bei der Herstellung von Poren zu Silanolgruppen [42] hydroxyliert werden. Folglich ist durch Einfügen von Wasserstoff jedes nbO in eine Hydroxylgruppe zu überführen. Die sich hieraus ergebende OH-Oberflächendichte von  $7,1 \text{ OH/nm}^2$  ist vergleichbar mit experimentell ermittelten OH-Dichten ( $5 - 8 \text{ OH/nm}^2$ ) [49–52]. Da das BKS Potenzial lediglich die Beschreibung von  $SiO_2$  erlaubt, wurde das von Hill und Sauer für die Modellierung von hydroxylierten Siliziumoxidsystemen entwickelte Kraftfeld [53] implementiert. Dieses Kraftfeld findet breite Anwendung in der MD-Gemeinde und erlaubt eine detaillierte Beschreibung verschiedener Silicasysteme. Die verwendeten Kraftfeldparameter



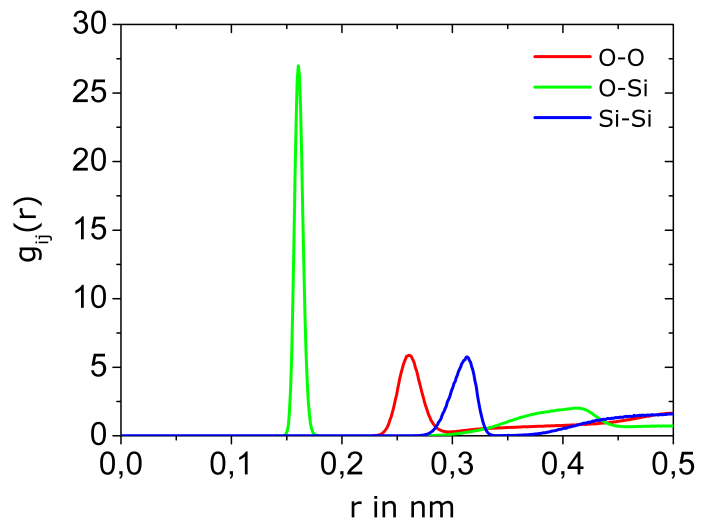
**Abbildung 3.5:** Darstellung des BKS Potenzial durch Buckingham bzw. Lennard-Jones Wechselwirkung. Im Hochtemperaturbereich ( $T > 3000K$ ) kann der Potenzialberg des Buckingham Anteils überwunden werden. Um daraus resultierende unphysikalische Effekte auszuschließen, wird in diesem Temperaturbereich ein angepasstes Lennard-Jones Potenzial verwendet.



**Abbildung 3.6:** Kristalline Startkonfiguration zur Erstellung einer Silicaschmelze aus 480 Si und 960 O Atomen.



**Abbildung 3.7:** Amorphes  $\text{SiO}_2$  gewonnen durch Schmelzen der kristallinen Startkonfiguration (s. Abb. 3.6) bei  $T = 5000K$  und Abkühlen auf  $T = 450K$ .



**Abbildung 3.8:** Radiale Paarverteilungsfunktionen  $g_{ij}(r)$  mit  $i, j \in \{\text{Si}, \text{O}\}$  für das erhaltene Silicaglas bei  $T = 450K$ . Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten für amorphes Silica [48].

sind in Tab. 3.5 aufgelistet. Hierbei wurden die biquadratischen Potenziale für Bindungslänge und Bindungswinkel durch harmonische Potenziale genähert:

$$V^b(r_{ij}) = K_{ij}^{(2)} (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 + K_{ij}^{(3)} (R_{ij} - R_{ij}^0)^3 + K_{ij}^{(4)} (R_{ij} - R_{ij}^0)^4 \approx \frac{1}{2} k_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 \quad (3.2)$$

$$V^w(\theta_{ijk}) = H_{ijk}^{(2)}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 + H_{ijk}^{(3)}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^3 + H_{ijk}^{(4)}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^4 \approx \frac{1}{2}k_{ijk}^w(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (3.3)$$

Durch das Einfügen von Sauerstoff und Wasserstoffatomen aufgrund der gebildeten Oberfläche, ist die Ladungsneutralität des Systems unter Verwendung der Partialladungen nach [53] nicht gewährleistet. Um ein Verschwinden der Nettoladung sicherzustellen, wurde eine Skalierung der Partialladungen, aufbauend auf Untersuchungen von Smith et al. [54], vorgenommen. Hierbei wurde im Fall von Silizium zwischen Bulk-Silizium  $\text{Si}^{(0)}$  sowie mono-, bi- und trifunktionalisierten Siliziumatomen<sup>4</sup> ( $\text{Si}^{(1)}$ ,  $\text{Si}^{(2)}$ ,  $\text{Si}^{(3)}$ ) unterschieden. Die Sauerstoffatome wurden in 3 Typen unterteilt: bO (Bulk-Sauerstoff, das an 2  $\text{Si}^{(0)}$  gebunden ist), bOh (Sauerstoff, das an 2 Silizium gebunden ist, von dem mindestens eines kein  $\text{Si}^{(0)}$  ist), nbO (Sauerstoff in Hydroxylgruppe). Durch geeignete Skalierung der so definierten Ladungsgruppen ist es möglich eine realistischere Ladungsverteilung zu erzeugen, als dies durch die Verwendung von lediglich 3 Ladungstypen (Si, O, H) möglich wäre. Die ursprünglichen sowie die skalierten Partialladungen finden sich in Tab. 3.5. Neben dem bereits diskutierten elektrostatischen Anteil besteht die ungebundene Wechselwirkung weiterhin aus einem Buckingham Potenzial. Die entsprechenden Parameter ergeben sich nach [54] und sind in Tab. 3.5 aufgeführt. Die Kreuzterme  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  können mit Hilfe der in Kap. 7.1.2, Gl. (7.1) angegebenen Mischungsregeln berechnet werden.

#### Bindungslänge

	$R_{ij}^0$ [nm]	$k_{ij}^b$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^2}$ ]	$K_{ij}^{(2)}$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^2}$ ]	$K_{ij}^{(3)}$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^3}$ ]	$K_{ij}^{(4)}$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^4}$ ]
Si – O	0,16128	370674	185336	–3314183	0
O – H	0,09464	608458	290923	–6482022	120730939

#### Bindungswinkel

	$\theta_{ijk}^0$ [deg]	$k_{ijk}^w$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol rad}^2}$ ]	$H_{ijk}^{(2)}$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol rad}^2}$ ]	$H_{ijk}^{(3)}$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol rad}^3}$ ]	$H_{ijk}^{(4)}$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol rad}^4}$ ]
Si – O – H	118,0442	213,3502	101,5687	–114,4207	88,2075

#### Partialladung

	$q_{\text{original}}$ in e	$q_{\text{skaliert}}$ in e	Anzahl
$\text{Si}^{(0)}$	+0,524	+0,524	258
$\text{Si}^{(1)}$	+1,145	+1,145	163
$\text{Si}^{(2)}$	+1,145	+1,454	52
$\text{Si}^{(3)}$	+1,145	+1,619	7
bO	–0,262	–0,262	342
bOh	–0,545	–0,510	466
nbO	–0,670	–0,670	288
H	+0,387	+0,387	288

#### Buckingham

	$A_{ii}$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ]	$B_{ii}$ [ $\frac{1}{\text{nm}}$ ]	$C_{ii}$ [ $\frac{\text{kJ nm}^6}{\text{mol}}$ ]
Si–Si	210704,9	28,46	$1,291753 \cdot 10^{-2}$
O–O	317543,7	40,63	$1,670115 \cdot 10^{-3}$
H–H	11095,0	37,40	$1,147183 \cdot 10^{-4}$

#### Masse

	Si	O	H
m in u	28,0800	15,9994	1,00794

**Tabelle 3.5:** Kraftfeldparameter zur Modellierung von hydroxylierten Siliziumoxidsystemen [53, 54]. Die biquadratischen Bindungspotentiale wurden harmonisch genähert (vgl. Gl. 3.2) und 3.3) und die Partialladungen skaliert.

Die auf diese Weise modellierte Wand ist in Abb. 3.9 dargestellt. Hierbei wurde durch Simulation des Systems im Vakuum, mit festgehaltenen Silizium- und Sauerstoffatomen im Bulk, die modifizierte Oberflächenstruktur äquilibriert. Die resultierende Simulationsbox weist folgende Abmessungen auf: (4,5nm, 4,5nm, 1,398nm). Die Wandstärke ist mit 1,398nm größer als die cut-off Radien  $r^{\text{cut}} = 1,2\text{nm}$  der ungebundenen Wechselwirkung von PPO (s. Tab. 3.11), wodurch eine vollständige Trennung der Polymerdynamik an den beiden Oberflächen gewährleistet wird.

<sup>4</sup> Es gilt:  $\text{Si}^{(1)} \equiv \text{O}_3\text{SiOH}$ ,  $\text{Si}^{(2)} \equiv \text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}^{(3)} \equiv \text{OSi}(\text{OH})_3$



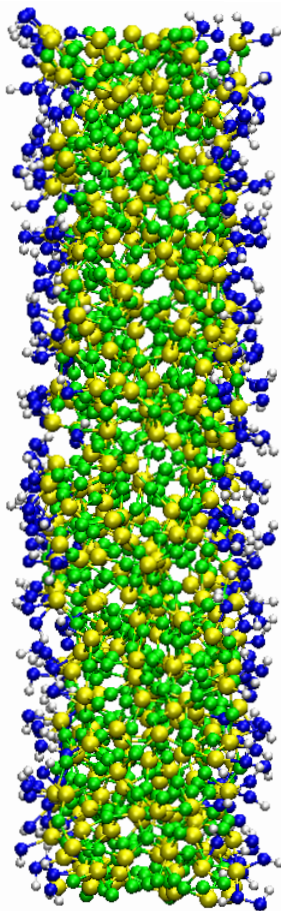
Um ein Porensystem gemäß Abb. 3.4 zu erzeugen, ist der Silicawand noch die gewünschte Polymerschmelze hinzuzufügen. Es ist leicht einzusehen, dass hierbei im Allgemeinen kein separat äquilibriertes Bulk PPO-System zum Anfügen herangezogen werden kann. Der Grund hierfür ist die durch die Wand auf jeweils 4,5nm limitierte Boxgröße in x- und y-Richtung, welche meist unterhalb der Ausdehnung eines kubischen Bulk-Systems liegt<sup>5</sup>. Aufgrund dessen wurde beim Erstellen der Silica Systeme auf unäquilibrierte Polymersysteme zurückgegriffen, welche jeweils aus einer kristallinen Anordnung von in z-Richtung gestreckten Ketten bestehen (s. Abb. 3.11). Die Äquilibration der kristallartigen Polymerschmelze im NpT Ensemble fand bei  $T = 450K$  statt. Um die anfängliche Faltung der Polymerketten zu beschleunigen wurde zu Beginn ein erhöhter Druck von  $p = 1 \sim 10000\text{bar}$  vorgegeben, welcher nach Erreichen einer amorphen Schmelze auf  $p = 1\text{bar}$  angepasst wurde. Um die Form und strukturelle Integrität der Porenwand während der Äquilibration sicherzustellen und somit die Porengeometrie zu wahren, wurde die Bewegung der Silicawand eingefroren. Da NpT Simulationen mit eingefrorenen Freiheitsgraden innerhalb der Simulationssoftware Gromacs mathematisch nicht perfekt implementiert sind, kann es zu unphysikalischen Druck- und damit Boxfluktuationen kommen [24]. Diese Fluktuationen können durch eine entsprechende Wahl der Simulationsparameter, insbesondere eine geeignete Wahl der Kopplungsparameter für den Barostaten sowie kleine Zeitschritte minimiert werden. Dies führt jedoch zu einem massiven Anstieg der Rechenzeit. Es zeigt sich, dass die hieraus resultierende Porengröße  $z^{Pore}$  näherungsweise der Summe aus Wandstärke  $z^{Wand}$  und Ausdehnung  $z^{PPO-Bulk}$  eines isolierten PPO-Bulksystems entspricht.

$$z^{Pore} \approx z^{Wand} + z^{PPO-Bulk} \quad (3.4)$$

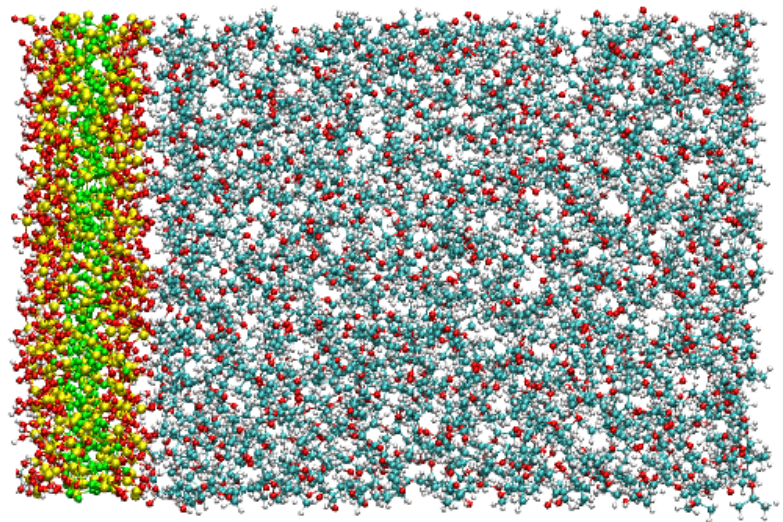
Die Dicke  $z^{PPO-Bulk}$  der Polymerschicht ergibt sich hierbei aus der in Abb. 5.17 dargestellten Dichte in Verbindung mit der Forderung  $x = y = 4,5\text{nm}$ . Das Ausbilden einer Lücke zwischen der amorphen und somit rauen Silicawand und der Polymerschicht konnte nicht beobachtet werden.

Aufgrund der innerhalb von Gromacs aufwändig durchzuführenden Äquilibration im NpT Ensemble, sowie der Tatsache, dass die sich daraus ergebende Boxgröße nach Gl. (3.4) bereits im Vorfeld näherungsweise berechnet werden kann, wurde eine alternative Methode mit geringerem Rechenaufwand zur Äquilibration verwendet. Innerhalb jeder Temperaturreihe wurde das Porensystem für die tiefste Temperatur im NpT Ensemble äquilibriert. Beim sukzessiven Aufheizen wurde die Boxgröße manuell entsprechend Gl. (3.4) angepasst und das System sodann zeiteffizient im NVT Ensemble äquilibriert. Weiterführend zu diesen Äquilibrationen im NVT Ensemble wurden stichprobenartig darauf aufbauende NpT Simulationen angehängt, welche die zuvor manuell definierten Boxgrößen bestätigten und das beschriebene Vorgehen rechtfertigen. Die so erstellten Systeme sind im Anhang in Kap. 3.3 Tab. 3.9 aufgeführt. Die charakteristischen Simulationsparameter sind in Kap. 3.4, Tab. 3.12 gelistet. Abb. 3.10 zeigt die Konfiguration eines äquilibrierten Silica Systems, die Polymerschicht zeigt eine amorphe Struktur und es bestehen keine Korrelationen zur kristallinen Startkonfiguration (vgl. Abb. 3.11).

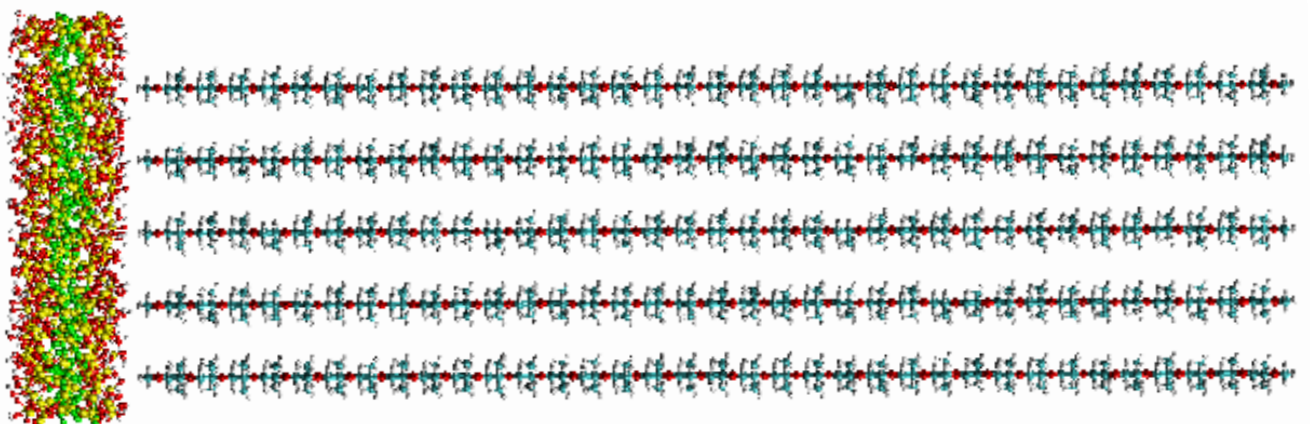
<sup>5</sup> Selbst wenn das Bulk-System in x- und y-Richtung kleinere Abmessungen als die Porenwand aufweist, so verhindern insbesondere bei langkettigen Polymerschmelzen die periodischen Randbedingungen in diese Raumrichtungen im Allgemeinen das Zusammenfügen. Dies lässt sich leicht erkennen, wenn das Polymersystem vor dem Einfügen mittels *-pbc whole* [24] entfaltet wird.



**Abbildung 3.9:** Porenwand aus hydroxyliertem Siliziumoxid. Es gilt folgende Farbcodierung: Si, bO, nbO, H.



**Abbildung 3.10:** Äquilibriertes Silica System bestehend aus einer Porenwand aus hydroxyliertem Siliziumoxid und einer Polymerschmelze aus 60 PPO Ketten der Länge  $N = 18$ . Es sind alle Komponenten innerhalb einer Simulationsbox veranschaulicht, vgl. Abb. 7.4. Farbcodierung der Porenwand: Si, bO, nbO, bOH, H. Farbcodierung der Polymerschmelze: C, O, H.



**Abbildung 3.11:** Kristallartige Startkonfiguration eines Porensystems mit 30 Ketten aus PPO der Länge  $N = 36$ . Farbcodierung siehe Abb. 3.10



### 3.2.2.2 PPO+Wasser in Silica-Confinement

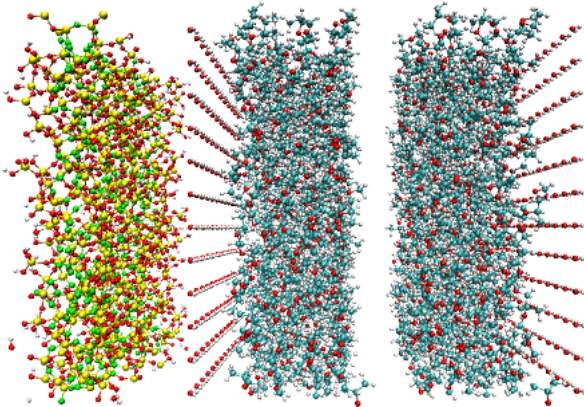
Es ist fraglich, inwieweit die in Kap. 3.2.2.1 dargestellten *Silica Systeme* experimentell realisiert werden können. Aufgrund der Hygroskopie der zugrunde gelegten Porenwand kann das Vorhandensein von Wasser nicht ausgeschlossen werden. Um die Auswirkungen dieser Verunreinigung zu untersuchen wurden sogenannte *Feuchte Silica Systeme* betrachtet. Das prinzipielle Vorgehen ist hierbei analog zur in Kap. 3.2.2.1 beschriebenen Erstellung von *Silica Systemen*. Die Wand aus hydroxyliertem Siliziumoxid wurde beidseitig mit jeweils einer *Monolage Wasser*<sup>6</sup> versehen. Der Platzbedarf der eingefügten Wassermoleküle lässt sich hierbei leicht durch folgenden Ausdruck für die Dichte von H<sub>2</sub>O ermitteln [55]:

$$\rho = \frac{a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5}{1 + b T} \quad (3.5)$$

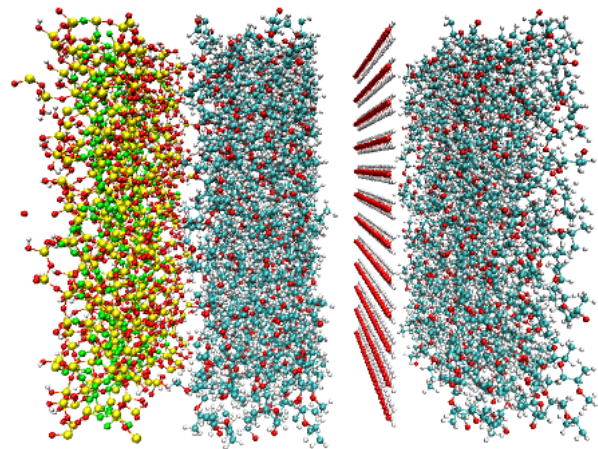
mit folgenden Virialkoeffizienten:

$a_0 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$	$a_1 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot ^\circ\text{C}} \right]$	$a_2 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot ^\circ\text{C}^2} \right]$	$a_3 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot ^\circ\text{C}^3} \right]$
999,83952	16,952577	$-7,9905127 \cdot 10^{-3}$	$-4,6241757 \cdot 10^{-5}$
$a_4 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot ^\circ\text{C}^4} \right]$	$a_5 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot ^\circ\text{C}^5} \right]$	$b \left[ \frac{1}{^\circ\text{C}} \right]$	
$1,0584601 \cdot 10^{-7}$	$-2,8103006 \cdot 10^{-10}$	0,0168872	

Komplettiert wurde das feuchte Silica System durch Hinzufügen einer Polymerschmelze von 60 PPO Ketten der Länge  $N = 18$ . Die so erstellte Startkonfiguration ist in Abb. 3.12 gezeigt. Dass die so vorgegebene Startkonfiguration mit H<sub>2</sub>O an der Porenwand zu keinen unphysikalischen Effekten führt, wurde durch eine Referenzsimulation mit H<sub>2</sub>O innerhalb der Polymerschicht geprüft. Diese alternative Startkonfiguration ist in Abb. 3.13 veranschaulicht. Die Anlagerung von Wasser an die Porenwand zeigt sich auch dort, dies validiert die Verwendung der in Abb. 3.12 gezeigten und Rechenzeit sparenden Startkonfiguration.



**Abbildung 3.12:** Startkonfiguration eines *feuchten Silica Systems* bestehend aus der in Kap. 3.2.2.1 beschriebenen Porenwand, 288 Wassermolekülen sowie 60 PPO Ketten der Länge  $N = 18$ . Zur Minimierung des Rechenaufwandes wird das Wasser nahe der Porenwand platziert. Es wurden alle Teilchen in die Simulationsbox gefaltet, vgl. Abb. 7.5. Farbcodierung der Porenwand: Si, bO, nbO, bOH, H. Farbcodierung von Wasser und Polymerschmelze: C, O, H.



**Abbildung 3.13:** Alternative Startkonfiguration durch Vorlage von Wasser innerhalb der Polymerschmelze. Es wurden alle Teilchen in die Simulationsbox gefaltet, vgl. Abb. 7.6. Farbcodierung s. Abb. 3.12.

<sup>6</sup> Tabelle 3.5 ist zu entnehmen, dass die Silicawand 288 OH-Gruppen aufweist, entsprechend sind 288 H<sub>2</sub>O einzufügen.

Die Kraftfelder zur Modellierung von PPO sowie der Silicawand wurden bereits in Kap. 3.2.2.1 diskutiert. Zur Beschreibung von Wasser wurde das sogenannte *extended simple point charge (SPC/E)* Modell [56, 57] benutzt<sup>7</sup>. Im Rahmen des SPC/E Modells wird Wasser als starres Molekül beschrieben, d.h. Bindungslänge und Bindungswinkel sind fest vorgegeben und können nicht fluktuieren. Die ungebundene Wechselwirkung wird durch ein Coulomb sowie Lennard-Jones Potenzial dargestellt. Während im Coulomb Potenzial jedes Atom explizit durch Festlegung einer separaten Partialladung behandelt wird, gibt das Lennard-Jones Potenzial eine über alle 3 Konstituenten gemittelte [59] und am Ort des Sauerstoffatoms lokalisierte Wechselwirkung an. Die Interaktion zwischen den 3 Komponenten (Silica, Wasser, PPO) lässt sich mit Hilfe der in Kap. 7.1.2 angegebenen Mischungsregeln berechnen. Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn alle Komponenten eine identische funktionale Gestalt besitzen, folglich ist das Lennard-Jones Potenzial des SPC/E Modells in ein Buckingham Potenzial zu überführen. Nach Paricaud et al. [60] ergibt sich folgende Parametrisierung:

$$V(r_{ij}) = \frac{\epsilon_{ii}}{1 - \frac{6}{\gamma_{ii}}} \left\{ \frac{6}{\gamma_{ii}} \exp \left[ \gamma_{ii} \left( 1 - \frac{r_{ij}}{\tilde{\sigma}_{ii}} \right) \right] - \left( \frac{\tilde{\sigma}_{ii}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (3.6)$$

Diese lässt sich in die Standardform des Buckingham Potenzials gemäß Gl. (2.20) überführen, es gilt folgender Zusammenhang:

$$A_{ii} = \frac{6 e^{\gamma_{ii}}}{\gamma_{ii} - 6} \epsilon_{ii}, \quad B_{ii} = \frac{\gamma_{ii}}{\tilde{\sigma}_{ii}}, \quad C_{ii} = \frac{1}{1 - \frac{6}{\gamma_{ii}}} \epsilon_{ii} \tilde{\sigma}_{ii}^6 \quad (3.7)$$

Eine Gegenüberstellung von Lennard-Jones sowie Buckingham Potenzial für das SPC/E Modell findet sich in [58]. Die Kraftfeldparameter des SPC/E Modells sowie die daraus abgeleiteten Größen sind in Tab. 3.6 gelistet.

$R_{OH}^0$ [nm]	$\theta_{ijk}^0$ [deg]	$q_O$ [e]	$q_H$ [e]	$m_O$ [u]	$m_H$ [u]
0.1	109.47	-0.8476	+0.4238	15.9994	1.0080

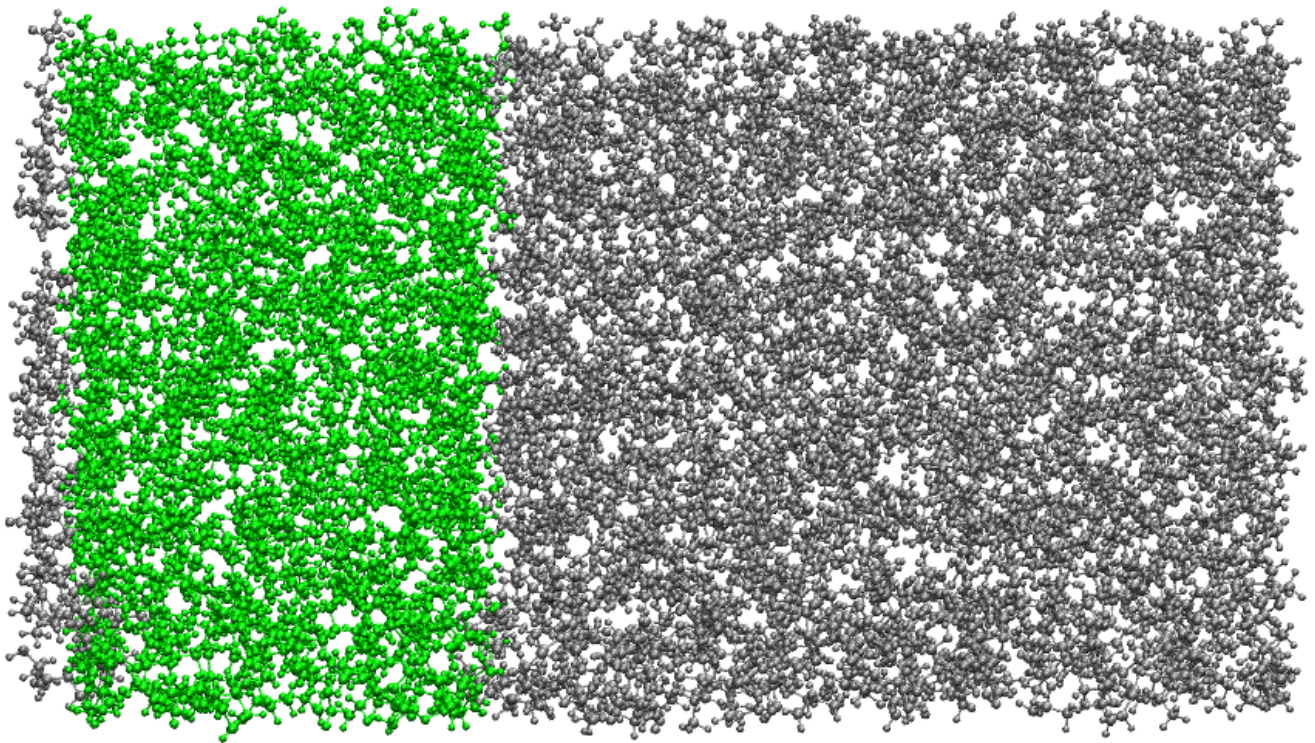
$\epsilon_{ii}$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ]	$\sigma_{ii}$ [nm]	$\tilde{\sigma}_{ii}$ [nm]	$\gamma_{ii}$	$A_{ii}$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ]	$B_{ii}$ [ $\frac{1}{nm}$ ]	$C_{ii}$ [ $\frac{kJ \cdot nm^6}{mol}$ ]
0.65	0.3166	$2^{1/6} \sigma_{ii}$	12.75	$1.99074 \cdot 10^5$	35.87795	$2.47295 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 3.6:** Kraftfeldparameter zur Modellierung von Wasser [56, 60].

<sup>7</sup> Ein Darstellung unterschiedlicher Wassermodele findet sich in [58].

### 3.2.2.3 PPO in Confinement aus PPO-Glas

Um zu untersuchen inwieweit die chemische Beschaffenheit des Confinements bzw. das Confinement an sich für Änderungen in Struktur und Dynamik der eingeschlossenen Polymerschmelze verantwortlich sind, wird eine Pore aus gefrorenem PPO (*frozen PPO: fPPO*) betrachtet. Die Darstellung einer Porenwand aus PPO erlaubt die Betrachtung eines chemisch homogenen Systems, wodurch inhärente Effekte mehrkomponentiger Systeme umgangen werden und ausschließlich der reine Einfluss einer geometrischen Einschränkung analysierbar ist. Eine derartig elegante Trennung von chemischen und geometrischen Effekten ist in experimentellen Studien bisher nicht möglich, weshalb die nachfolgend diskutierten Systeme von besonderem Interesse sind.



**Abbildung 3.14:** *fPPO* System aufgebaut aus einer starren Wand aus *fPPO* (30 Ketten der Länge  $N = 18$ ) und einer Polymerschmelze (60 Ketten der Länge  $N = 18$ ). Bei der verwendeten Darstellung wurden alle Teilchen in die Simulationsbox gefaltet, ein entsprechend der periodischen Randbedingungen entfaltetes System findet sich im Anhang in Abb. 7.7.

Die Porenwand wird aus 30 PPO Ketten der Länge  $N = 18$  erstellt. Hierzu werden die Polymerketten entsprechend Abb. 3.11 gegenüber einer Silicawand angeordnet und gemäß den Ausführungen in Kap. 3.2.2.1 äquilibriert. Die Dichte der resultierenden amorphen Polymerschicht ist folglich identisch zur Dichte von PPO im Bulk und die Abmessungen in x- und y-Richtung ergeben sich aus der vorgegebenen Geometrie der Silicawand zu jeweils 4.5nm. Entsprechend der rauen Silicawand und aufgrund der amorphen Struktur der Polymerschmelze ist die Oberfläche der Polymerschicht uneben. Durch das Entfernen der Silicawand und Festhalten der verbleibenden PPO Koordinaten ergibt sich die geforderte Wand aus gefrorenem PPO (*fPPO*). Eine Beschreibung der verwendeten Kraftfelder findet sich in Kap. 3.2.2.1.

Analog zur Vorgehensweise bei der Erstellung von Silica Systemen (vgl. Kap. 3.2.2.1), werden nun der Porenwand aus *fPPO* 60 PPO Ketten der Länge  $N = 18$  gegenübergestellt und äquilibriert. Während der Äquilibration sowie während anschließender Produktionsläufe werden zur Erhaltung der Form und strukturellen Integrität der Porenwand stets alle Koordinaten festgehalten<sup>8</sup>. Der Aufbau eines äquilibrierten *fPPO* Systems ist in Abb. 3.14 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass aufgrund der periodischen Randbedingungen beide Seiten der Wand mit der Polymerschmelze in Kontakt treten (vgl. Abb. 3.3 sowie 3.4).

<sup>8</sup> Dies lässt sich innerhalb von Gromacs durch die Simulationsparameter *freezegrps* und *freezedim* realisieren (vgl. Tab. 3.11) [24]



### 3.3 Übersicht über die simulierten Systeme

Nachfolgend sind die im Rahmen dieser Arbeit simulierten Systeme tabellarisch aufgeführt, wobei mit Verweis auf Kap. 7.4 an dieser Stelle erwähnt sei, dass der Großteil der Systeme doppelt simuliert wurde.

#### Bulk-PPO

Temperaturabhängigkeit bei  $p = 1\text{bar}$

Kettenlänge	Kettenanzahl	Teilchenzahl	Temperatur in K
2	200	3800	450, 400, 350, 325, 300, 280, 260, 240, 220, 200, 180, 170, 160
3	128	3712	450, 400, 350, 325, 300, 280, 260, 240, 220, 210, 200, 190
4	96	3744	450, 400, 350, 325, 300, 280, 260, 240, 220, 210, 200
6	64	3776	450, 400, 350, 325, 300, 280, 260, 250, 240
9	48	4272	450, 400, 350, 325, 300, 280, 260, 250
12	32	3808	450
16	24	3816	450, 400, 350, 325, 300, 280
18	22	3938	450, 400, 350, 325, 300, 290, 280, 250
20	20	3980	450, 400, 350, 325, 300, 290, 280
22	18	3942	450, 400, 350, 325, 300, 280
24	16	3824	450, 400, 350, 325, 300, 270
36	12	4308	450, 400, 350, 325, 300, 290, 280
48	8	3832	450, 400, 350, 325, 300, 290, 280
100	4	3996	450, 400, 350, 325, 300

**Tabelle 3.7:** Übersicht der simulierten Temperaturen für Systeme aus Bulk-PPO bei  $p = 1\text{bar}$ , siehe Kap. 3.2.1 für Details.

#### Bulk-PPO

Druckabhängigkeit bei  $T = 450\text{K}$

Kettenlänge	Kettenanzahl	Teilchenzahl	Druck in bar
4	96	3744	1, 100, 1000, 3000, 6000, 10000
9	48	4272	1, 100, 1000, 3000, 6000, 10000
18	22	3938	1, 100, 1000, 3000, 6000, 10000
100	4	3996	1, 100, 1000, 3000, 6000, 10000

**Tabelle 3.8:** Übersicht der simulierten Drücke für Systeme aus Bulk-PPO bei  $T = 450\text{K}$ , siehe Kap. 3.2.1 für Details.

#### Silica Systeme

$p = 1\text{bar}$

immobiler Sinaolgruppe			
Kettenlänge	Kettenanzahl	Teilchenzahl	Temperatur in K
2	400	9464	450, 400, 350, 300, 260, 220, 180, 170
18	60	12604	450, 400, 350, 325, 300, 280
36	30	12634	450, 400, 350, 325, 300
mobiler Sinaolgruppe			
Kettenlänge	Kettenanzahl	Teilchenzahl	Temperatur in K
2	400	9464	450, 400, 350, 300, 260, 220, 180, 170
18	60	12604	450, 350, 300, 280
36	30	12634	450, 350, 300

**Tabelle 3.9:** Übersicht der simulierten Temperaturen für die in Kap. 3.2.2.1 beschriebenen Silica Systeme bei  $p = 1\text{bar}$ .

### Feuchte Silica Systeme

$p = 1\text{bar}$

Kettenlänge	Kettenanzahl	Teilchenzahl	Temperatur in K
18	60	13468	450*, 350, 300, 280

### fPPO Systeme

$p = 1\text{bar}$

Kettenlänge	Kettenanzahl	Teilchenzahl	Temperatur in K
18	60	16110	450, 350, 300, 280

**Tabelle 3.10:** Übersicht der simulierten Temperaturen für die in Kap. 3.2.2.2 und 3.2.2.3 beschriebenen feuchten Silica Systeme und fPPO Systeme bei  $p = 1\text{bar}$ . \* Bei  $T = 450\text{K}$  wurde das System zusätzlich mit einer alternativen Startkonfiguration simuliert, bei der die monolage Wasser inmitten der Polymerschicht und nicht an der begrenzenden Wand plziert ist, siehe Kap. 3.2.2.2 für Details.

## 3.4 Simulationsparameter

Nachfolgend sind die charakteristischen Parameter welche bei der Simulation der in Kap. 3.2 beschriebenen Systeme verwendet wurden tabellarisch dargestellt. In Tab. 3.11 sind die Simulationsparameter für reine Polymerschmelzen aus Polypropylenoxid (**Bulk-PPO**) sowie für reine Siliziumdioxid Systeme (**BKS-SiO<sub>2</sub>**) aufgeführt. Letztere wurden zur Erstellung von starren Wänden bei dem Aufbau von Porensystemen herangezogen. Die bei der Simulation der Porensysteme verwendeten Parameter sind Tab. 3.12 aufgelistet. Im Fall der **Silica Systeme** ist eine Schmelze aus PPO in z-Richtung begrenzt durch Wände aus amorphem SiO<sub>2</sub>, welches an der Oberfläche mit Silanolgruppen abgesättigt ist. Beim Festhalten der Wand wurde zwischen den Optionen *freezegrps* und *freezedim* zum Einfrieren der kompletten Wand, sowie der Option *define* zum Einfrieren der Wand mit Ausnahme der Silanolgruppen gewechselt. **Feuchte Silica Systeme** besitzen einen den Silica Systemen analogen Aufbau, wobei zwischen begrenzender Wand und Polymerschmelze eine monolage Wasser vorhanden ist. In **fPPO Systemen** ist nicht nur die Polymerschmelze, sondern auch die Wand aus PPO aufgebaut. Um hierbei die Formstabilität der Wand sicherzustellen, sind die entsprechenden PPO-Ketten vollständig eingefroren. Explizite Erläuterungen zu den einzelnen Parametern finden sich in [24]. Die Wahl der Cut-off Radien, welche die Grenze für die Evaluation ungebundener Wechselwirkungen darstellen, ergibt sich als Kompromiss zwischen Realitätsnähe und Rechenaufwand. Eine detaillierte Betrachtung dieser Radien findet sich im Anhang in Kap. 7.1.3. Abschließend sei die Wahl des Zeitschritts von  $dt = 1 - 2\text{fs}$  hervorgehoben, welcher deutlich unterhalb der typischen inversen Vibrationsfrequenz der Atome liegt.

		Bulk-PPO	BKS-SiO <sub>2</sub>
integrator	=	md	md
dt	=	0.002	0.001
comm_mode	=	linear	linear
nstcomm	=	1	1
xtc_precision	=	1000	1000
nstlist	=	10	10
ns_type	=	grid	grid
pbc	=	xyz	xyz
rlist	=	1.2	0.499
coulombtype	=	PME	PME
rcoulomb	=	1.2	0.499
fourierspacing	=	0.1	0.1
pme_order	=	4	4
ewald_rtol	=	1e-5	1e-5
optimize_fft	=	yes	yes
vdwtype	=	Cut-off	Cut-off
rwdw	=	1.2	0.499
tcoupl	=	Nose-Hoover	Nose-Hoover
tc-grps	=	system	system
tau_t	=	0.5	0.5
Pcoupl	=	Parrinello-Rahman	no
pcoupltype	=	isotropic	
tau_p	=	2.0	
compressibility	=	4.5e-5	

**Tabelle 3.11: Bulk-PPO:** Charakteristische Simulationsparameter für die Äquilibration von PPO in Bulk Systemen im NpT Ensemble. Die Datenproduktion wurde im NVT Ensemble durchgeführt. Hierbei ist die Kopplung an den Barostaten mittels *Pcoupl = no* deaktiviert. **BKS-SiO<sub>2</sub>:** Charakteristische Simulationsparameter für SiO<sub>2</sub> modelliert durch das BKS Potenzial [44, 47] im NVT Ensemble.

		Silica Systeme	feuchte Silica Systeme	fPPO Systeme
integrator	=	md	md	md
dt	=	0.0002	0.002	0.002
comm_mode	=	linear	linear	linear
nstcomm	=	1	1	1
xtc_precision	=	1000	1000	1000
nstlist	=	10	10	10
ns_type	=	grid	grid	grid
pbcs	=	xyz	xyz	grid
rlist	=	1.2	1.2	1.2
coulombtype	=	PME	PME	PME
rcoulomb	=	1.2	1.2	1.2
fourierspacing	=	0.1	0.1	0.1
pme_order	=	4	4	4
ewald_rtol	=	1e-5	1e-5	1e-5
optimize_fft	=	yes	yes	yes
vdwtype	=	Cut-off	Cut-off	Cut-off
rvdw	=	1.2	1.2	1.2
tcoupl	=	Nose-Hoover	Nose-Hoover	Nose-Hoover
tc-grps	=	WALL PPO	WALL PPO SOL	fPPO PPO
tau_t	=	0.5 0.5	0.5 0.5 0.5	0.5 0.5
Pcoupl	=	Parrinello-Rahman	no	no
pcoupltype	=	semiisotropic		
tau_p	=	0.5 0.5		
compressibility	=	0.0 4.5e-5		
freezegrps	=	WALL PPO	WALL PPO SOL	fPPO PPO
frezedim	=	yes yes yes no no no	yes yes yes no no no no no	yes yes yes no no no
define	=	-DPOSRES_BULK		

**Tabelle 3.12:** Charakteristische Simulationsparameter für die in Kap. 3.2 beschriebenen Prorensysteme. Bei der Simulation der **Silica Systeme** wurde zum Festhalten der Wandkoordinaten zwischen *freeze* und *position restraints* gewechselt, siehe Text für Details.

---

## 4 Theorie

---

Die im Rahmen dieses Kapitels präsentierte Theorie stellt die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen in Form einer knappen Übersicht bereit. Sofern der Leser bereits mit der behandelten Thematik vertraut ist, wird empfohlen direkt zum Ergebnisteil der Dissertation zu springen, da zu Beginn der dort präsentierten Teilabschnitte jeweils die in der aktuellen Forschung offenen Fragen kurz und prägnant dargestellt werden.

---

### 4.1 Glasübergang

---

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind Gläser Festkörper mit einer amorphen Struktur. Die unregelmäßige Anordnung der Teilchen ist dabei nahezu vollständig identisch zur ungeordneten Struktur der korrespondierenden Schmelze bei hohen Temperaturen. Unter dem Begriff *Glasübergang* versteht man umgangssprachlich das Erstarren einer Schmelze unter Beibehalt ihrer ungeordneten Struktur. Im Rahmen dieses Kapitels wird der Begriff des Glasübergangs zunächst anhand phänomenologischer Beobachtungen sowie im Weiteren mit Hilfe theoretischer Modelle veranschaulicht und diskutiert. Geschlossen wird das Kapitel mit Betrachtungen zum Glasübergang in polymeren Systemen, wodurch der Leser sogleich auf die im darauf folgenden Kapitel gesondert behandelte Polymerdynamik vorbereitet wird.

---

#### 4.1.1 Phänomenologie

---

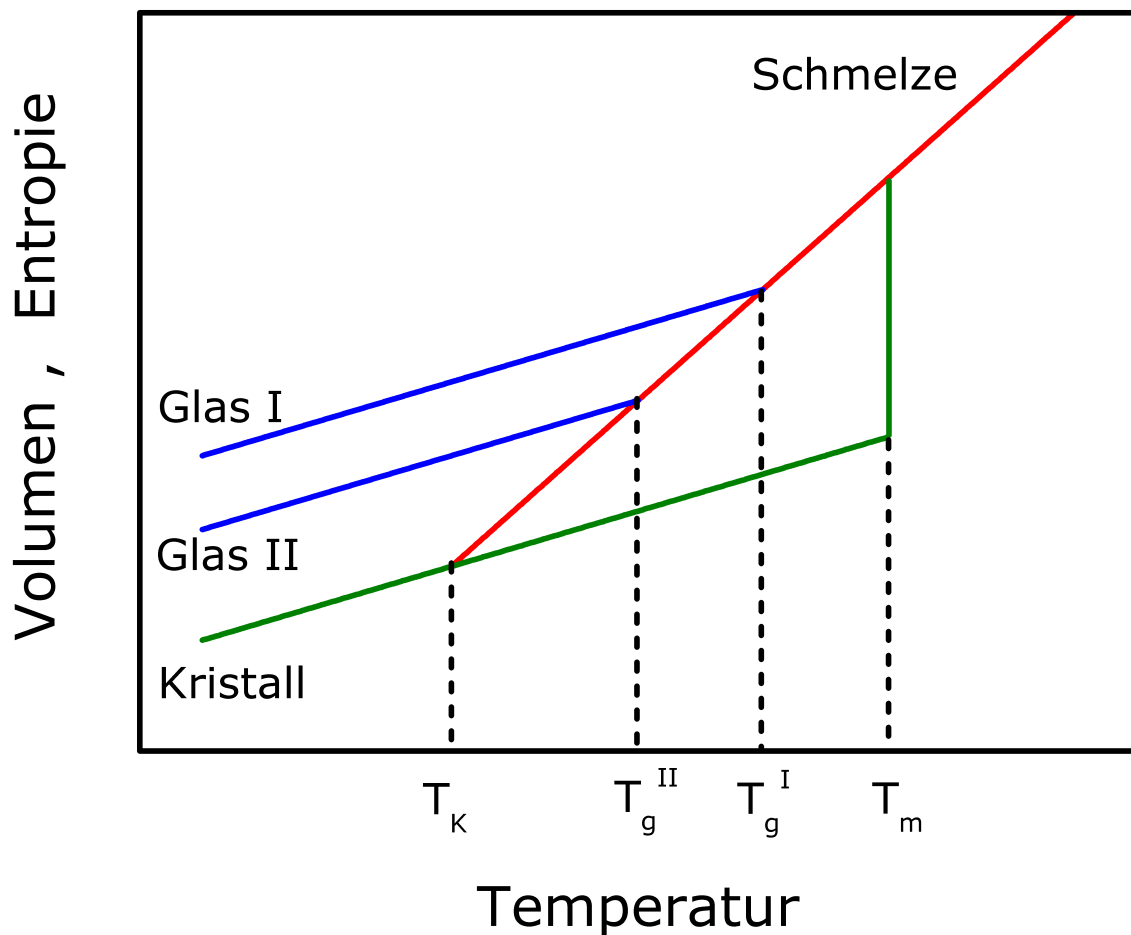
Es ist möglich Flüssigkeiten unterhalb ihres Schmelzpunktes abzukühlen, ohne dass diese kristallisieren. So kann beispielsweise reines Wasser unter Normaldruck auf circa  $-40^\circ$  abgekühlt werden, ohne zu kristallisieren. Das Ausbleiben des Phasenübergangs erster Ordnung bei  $0^\circ$  ist der Tatsache geschuldet, dass hierfür sogenannte Eiskristall-Embryonen notwendig sind, welche als Nukleationskeime für das Kristallwachstum dienen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich stabile Eiskristall-Embryonen bei einer Temperatur von  $0^\circ$  bilden ist äußerst gering, folglich kann Wasser unterkühlt werden und existiert für  $T < 0^\circ$  in einem metastabilen Zustand, welcher sich dadurch auszeichnet, dass dieser thermodynamisch instabil jedoch kinetisch stabil ist. Während reines Wasser bei ausreichend geringer Temperatur schließlich kristallisiert, gibt es auch Flüssigkeiten bzw. Schmelzen welche amorph, d.h. ohne jeglichen Phasenübergang erstarren<sup>1</sup>.

In Abb. 4.1 ist der Verlauf des Volumens  $V$ , sowie der Entropie  $S$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Ausgehend von hohen Temperaturen, nehmen beide Größen unter Abkühlung in guter Näherung linear ab. Nach Erreichen der Kristallisationstemperatur  $T_m$  steht dem System eine thermodynamisch günstigere Phase offen, welche bei Durchlaufen des Phasenübergangs erster Ordnung mit einem Sprung in  $V$  und  $S$  einhergeht. Ist die Kristallisation kinetisch gehemmt, so lässt sich die Schmelze bei weiterer Temperaturabsenkung unterkühlen, das Volumen und die Entropie folgen sodann weiterhin dem annähernd linearen Verlauf. Mit sinkender Temperatur werden unterkühlte Flüssigkeiten zunehmend zäher, dabei steigt die Viskosität in der Regel um  $\geq 12$  Größenordnungen an [61–63]. Mikroskopisch gesehen entspricht dies einer zunehmend langsameren Bewegung der konstituierenden Teilchen. Aus diesem Grund kommt es beim weiteren Abkühlen dazu, dass die molekulare Bewegung ab einer gewissen Temperatur  $T_g$  soweit verlangsamt ist, dass das System nicht mehr innerhalb der durch die Kühlrate vorgegebenen Zeitspanne das thermodynamische Gleichgewicht annehmen kann, es befindet sich sodann in einem Nicht-Gleichgewichtszustand. Dies äußert sich phänomenologisch in einem geänderten Verlauf von  $V$  und  $S$  ab  $T = T_g$ . Dieser Knick ergibt sich durch das Ausfrieren und den damit verbundenen *strukturellen Arrest*, wodurch die Umlagerung von Molekülen unterbunden wird, sodass dem System nurmehr Schwingungsfreiheitsgrade zur Verfügung stehen. Folglich ist der lineare Ausdehnungskoeffizienten des nun festen Systems gegenüber dem flüssigen reduziert, da Volumen Anpassungen nur noch mittels Reduktion der Schwingungsamplitude realisiert werden können und nicht mehr durch Reorientierung und Konfigurationsänderung. Konsistent mit der Einschränkung des Systems auf Schwingungszustände findet sich unterhalb von  $T_g$  ein flacher Entropieverlauf. Die Temperatur  $T_g$ , ab der das System aus dem Gleichgewicht fällt wird *Glasübergangstemperatur* genannt. Diese hängt von der Kühlrate ab, so ist es beispielsweise einem System bei geringerer Kühlrate  $K^{II} < K^I$  länger möglich der äußeren Störung zu folgen, was zu einer geringeren Glasübergangstemperatur  $T_g^{II} < T_g^I$  führt. Somit wird unmittelbar klar, dass der Glasübergang keinen thermodynamischen Phasenübergang darstellt, sondern ein kinetisches Phänomen ist, dass aus dem Kreuzen der Zeitskala molekularer Bewegung mit der experimentellen Zeitskala resultiert.

---

<sup>1</sup> Man rufe sich hierfür die bereits in der Einleitung angesprochenen anorganischen Gläser auf Basis von Siliziumdioxid in Erinnerung, welche beispielsweise in Fensterscheiben Anwendung finden.





**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Verlaufs von Volumen  $V$  und Entropie  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Beim Abkühlen des Systems nehmen  $V$  und  $S$  näherungsweise linear ab. Sofern das System beim Erreichen der Schmelztemperatur  $T_m$  nicht kristallisiert, liegt eine unterkühlte Schmelze vor, welche – abhängig von der Kühlrate – an der Stelle  $T = T_g$  aus dem Gleichgewicht fällt und amorph erstarrt. Für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  kann das System der äußeren Störung nicht mehr folgen und befindet sich einem Nicht-Gleichgewichtszustand. Durch unendlich langsames Abkühlen setzt sich der Zustand der unterkühlten Schmelze fort, bis bei der Kauzmann-Temperatur  $T_K$  die Entropie von Glas und Kristall identisch sind; siehe Text für Details.

In einem Gedankenexperiment lässt sich die experimentelle Zeitskala gegen unendlich ausdehnen, sodass die von außen auferlegte Störung des Systems stets zu einer adiabatischen Änderung des Zustands führt. Folglich fällt das System nicht aus dem Gleichgewicht und der steile Entropieverlauf der unterkühlten Flüssigkeit setzt sich ungehindert fort, bis an der Stelle  $T = T_K$  die Entropie der unterkühlten Flüssigkeit identisch ist mit der Entropie der wohlgeordneten Kristallstruktur. Das von Walter Kauzmann [64] erdachte Gedankenexperiment mündet somit in einem Paradoxon, welches unter dem Namen *Entropiekrise* Eingang in die Literatur fand. Zu Ehren von Herrn Kauzmann wird die Temperatur  $T_K$  *Kauzmann-Temperatur* genannt. Experimentell lässt sich dieses Paradoxon nicht direkt beobachten, da ein jedes System stets zuvor verglast, allerdings existiert eine Vielzahl theoretischer Modelle, welche Lösungen für den beobachteten Widerspruch vorschlagen. Einige dieser Theorien werden weiter unten diskutiert, ein Überblick über weitere Konzepte findet sich in der Literatur [61, 62].

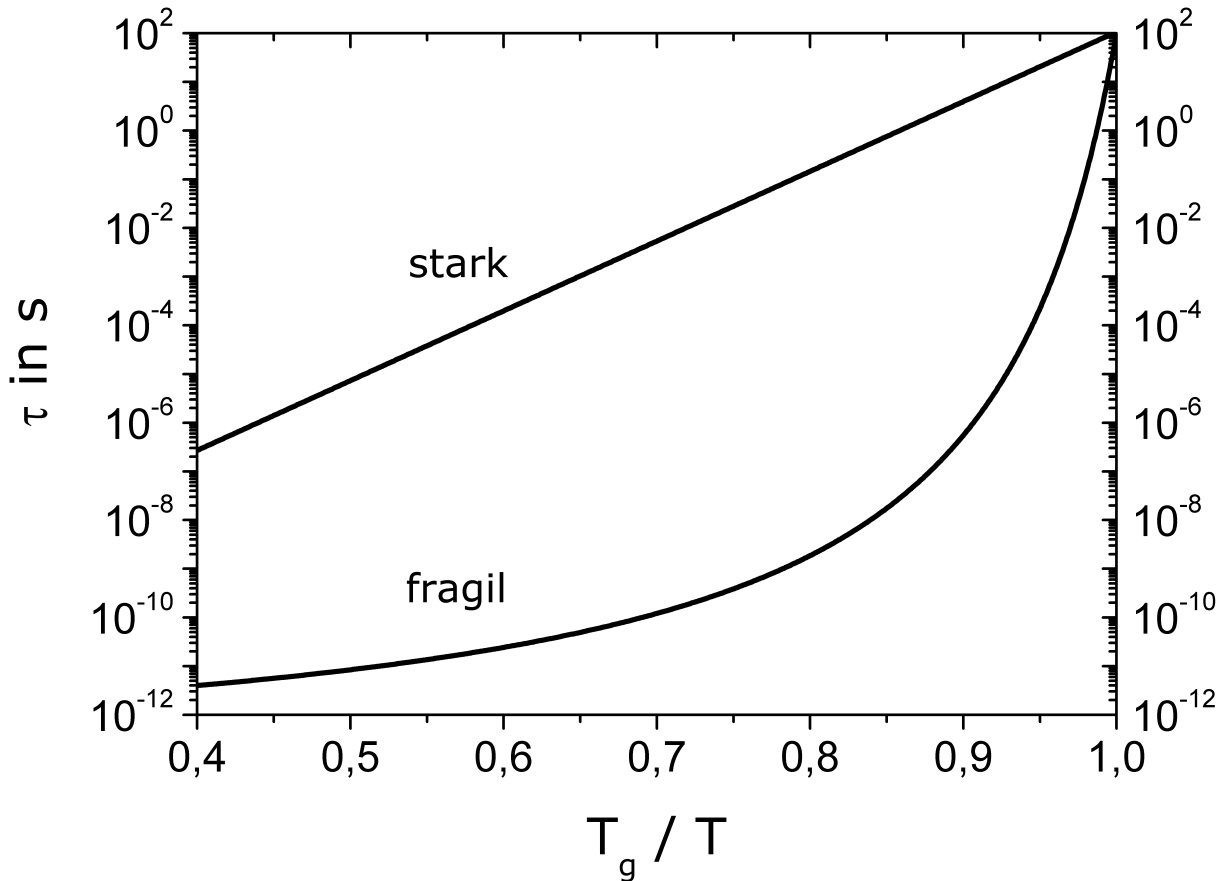
Die Glasübergangstemperatur hängt nicht nur, wie bereits dargelegt, von der experimentell vorgegebenen Zeitskala ab, sondern auch von der verwendeten Messmethode. Dies führt letztlich dazu, dass die Glasübergangstemperatur nicht eindeutig definiert ist. Die 2 gebräuchlichsten Definitionen beziehen sich zum einen auf die Viskosität

$$\eta(T_g) = 10^{12} \text{ Pas} \quad (4.1)$$

und zum anderen auf die Zeitkonstante molekularer Bewegung<sup>2</sup>,

$$\tau_s(T_g) = 100s \quad (4.2)$$

wobei erstere Definition vor allem innerhalb der Materialwissenschaften und der angewandten Chemie verwendet wird und letztere vorwiegend in der Physik zum Tragen kommt [65]. Darüber hinaus kann  $T_g$  beispielsweise durch Messen der isobaren Wärmekapazität, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, des Schermoduls sowie vieler weiterer Observablen analysiert werden, eine Zusammenstellung der phänomenologischen Aspekte des Glasübergangs wurde von Angell publiziert [66].



**Abbildung 4.2:** Zeitkonstante molekularer Bewegung  $\tau$  als Funktion der reduzierten Temperatur  $T_g/T$ . Das typische Verhalten starker und fragiler Glasbildner ist exemplarisch am Beispiel von Siliziumdioxid und ortho-Terphenyl dargestellt, welche jeweils als Prototyp starken bzw. fragilen Verhaltens gelten [62].

Die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten  $\tau$ , welche ein Maß für die molekulare Mobilität darstellt, ist in Abb. 4.2 für sogenannte *starke* und *fragile* Glasbildner qualitativ dargestellt. Die dabei verwendete Auftragung von  $\tau$  über  $T_g/T$  ist in der Glasphysik weit verbreitet und wird LUA Darstellung genannt, zu Ehren von Laughlin, Uhlmann und Angell [67, 68]<sup>3</sup>. Starke Glasbildner zeichnen sich durch einen exponentiellen Anstieg in  $\tau$  bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur aus, es gilt das Arrhenius-Gesetz

$$\tau(T) = \tau_\infty \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

Dieses Verhalten findet sich in der Regel für Substanzen welche eine 3-dimensionale Netzwerkstruktur aus kovalenten und somit gerichteten Bindungen aufweisen, d.h. für sogenannte *Netzwerkbildner*. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  lässt sich

<sup>2</sup> Die Bedeutung verschiedener Zeitkonstanten wird in Kap. 5.1.1 diskutiert.

<sup>3</sup> Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass diese Art der Auftragung ursprünglich 1957 von Oldekop [69] eingeführt wurde und von Laughlin, Uhlmann und Angell in den 1970er Jahren aufgegriffen wurde.

dann als Bindungsenergie verstehen, welche sich aus den für Bewegung zu brechenden Bindungen ergibt. Demgegenüber zeichnen sich fragile Glasbildner meist durch nicht-kovalente, d.h. richtungsunabhängige Wechselwirkung aus, z.B. van-der-Waals Kräfte. Die Zeitkonstante  $\tau$  zeigt in der LUA Darstellung einen gekrümmten Verlauf und divergiert bei einer Temperatur  $T_0 > 0K$ . Dieses Verhalten lässt sich näherungsweise durch die von Vogel, Fulcher und Tammann entwickelte und nach ihnen benannte VFT-Gleichung beschreiben.

$$\tau(T) = \tau_\infty \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.4)$$

Durch Angell [70] wurde gezeigt, dass die Temperatur  $T_0$  — bei der die Zeitkonstante  $\tau$  divergiert — üblicherweise gut mit der Kauzmann-Temperatur  $T_K$  übereinstimmt. Weiterhin ergibt sich für  $T_0 = 0K$  starkes d.h. Arrhenius-Verhalten und der Parameter  $B$  lässt sich sodann mit der Höhe  $E_a/k_B$  der Energiebarriere identifizieren. Im typischen Fall von  $T_0 > 0K$  entspricht die innerhalb der LUA Darstellung anwachsende Steigung einem Anstieg der apparenten Aktivierungsenergie unter Abkühlung. Dieser Sachverhalt wird in der Regel durch eine Zunahme kooperativer Bewegungen erklärt. So wird davon ausgegangen dass zur Relaxation eines jeden Teilchens zunehmend größere Regionen umstrukturiert werden müssen. Diese Sichtweise führt auf das von Adam und Gibbs [71] vorgeschlagene und im folgenden Kapitel diskutierte Modell *kooperativ rearrangierender Regionen*. Als Prototyp eines starken Glasbildners gilt Siliziumdioxid, wohingegen ortho-Terphenyl aufgrund seines massiv ausgeprägten Nicht-Arrhenius Verhaltens als Musterbeispiel eines fragilen Glasbildners angesehen wird. Die meisten Gläser weisen einen Verlauf von  $\tau$  bzw.  $\eta$  auf, der zwischen diesen beiden Extremen liegt.

Eine weitere typische Eigenschaft amorph erstarrender Flüssigkeiten ist die nicht-exponentielle Relaxation des Systems als Reaktion auf äußere Störungen. So vollzieht sich der Korrelationszerfall im Allgemeinen gestreckt exponentiell. Die konkrete funktionale Gestalt gehorcht dabei für gewöhnlich<sup>4</sup> der empirisch gefundenen KWW-Funktion [74–77]:

$$KWW = A \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta\right] \quad (4.5)$$

Dieses Verhalten kann durch 2 konzeptionell diametrale Ansätze erklärt werden [78]. Innerhalb des sogenannten *ideal heterogenen Szenarios* wird davon ausgegangen, dass eine Vielzahl dynamisch verschiedener Regionen innerhalb des Systems vorliegen, wovon eine jede exponentiell relaxiert. Das makroskopische Verhalten der Probe ist durch das Ensemblemittel über alle Regionen gegeben. Aufgrund der verschiedenen Zeitkonstanten ergibt sich bei der Überlagerung der linear exponentiellen Korrelationsfunktionen als Mittelwert eine gestreckt exponentielle Funktion. Im Gegensatz dazu wird im sogenannten *ideal homogenen Szenario* davon ausgegangen, dass unterkühlte Flüssigkeiten keinerlei dynamische Heterogenitäten enthalten, das nicht-exponentielle Relaxationsverhalten stellt vielmehr eine intrinsische Eigenschaft des Systems dar, welche an jedem Ort innerhalb der Probe gleichermaßen beobachtet werden kann. Eine Diskriminierung zwischen diesen beiden Grenzfällen ist anhand der Analyse von Ensemble gemittelten Observablen nicht durchführbar, hierzu ist die Dynamik von Subensembles zu untersuchen. Die Existenz dynamischer Heterogenitäten und damit die Validität des heterogenen Szenarios wurde bereits in verschiedenen experimentellen [79–83] und molekulardynamischen [84–100] Studien nachgewiesen, so gelang beispielsweise Vogel et al. [101] in NMR-Experimenten unter Zuhilfenahme von Mehrzeiten-Korrelationsfunktionen die Selektion langsam relaxierender Systemkomponenten. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Austauschzeit  $\Delta t_A$ , d.h. die Zeit in der schnelle und langsame Regionen ihre Dynamik ändern, nur geringfügig größer ist als die Zeitkonstante  $\tau$  des eigentlich betrachteten Prozess. Abhängig von der gewählten Observablen gilt näherungsweise  $\Delta t_A \approx 3 - 5\tau$ . Am Glaspunkt  $T_g$  besitzen die Regionen eine typische Ausdehnung von  $\approx 3nm$  und weisen Unterschiede in der Dynamik von 1–5 Größenordnungen auf [102]. Es existiert eine Fülle an starken Indizien, welche deutlich für eine räumlich heterogene Dynamik sprechen. Eine schöne Zusammenstellung der grundlegenden Experimente findet sich in den von Sillescu [103] und Ediger [102] jeweils publizierten Übersichtsartikeln, auf welche an dieser Stelle aus Platzgründen verwiesen wird. Bezugnehmend auf die Gestalt der KWW-Funktion, lässt sich der Streckungsparameter  $\beta$  im heterogenen Szenario als Maß für die Breite der Verteilung an Relaxationszeiten  $G(\tau)$  verstehen, so ist ein Absinken in  $\beta$  gleichbedeutend mit einer Verbreiterung von  $G(\tau)$ . Es gibt Ansätze das, ausgehend von  $\beta \approx 1$  im Hochtemperaturbereich, unter Abkühlung beobachtete Absinken von  $\beta$  mit der Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  in Verbindung zu bringen [104]. So scheint es in manchen Systemen Hinweise darauf zu geben, dass ein stark nicht-exponentielles Relaxationsverhalten ein ausgeprägtes fragiles Verhalten von  $\tau(T)$  bedingt. Quantitativ erfasst wer-

<sup>4</sup> Auf kurzen Zeitskalen treten aufgrund von Schwingungen in der Regel Abweichungen von einem gestreckt exponentiellen Verhalten auf [72, 73], welche zu einem 2-stufigen Abfall der Korrelationsfunktion führen, s. Abb. 5.2. Die KWW-Funktion dient dann zur Beschreibung der nicht-vibrativen, d.h. strukturellen Relaxation im Langzeitlimit.

den kann der zuletzt genannte Sachverhalt mittels des sogenannten Fragilitätsindex  $m$ , welcher ein Maß für die Steigung der Relaxationszeit am Glaspunkt in der LUA Darstellung ist [63]

$$m = \left( \frac{d \log \tau}{d (T_g/T)} \right)_{T=T_g} \quad (4.6)$$

Diesem Punkt wird in der Arbeit ebenso nachgegangen, wie der von Angell et al. [61] aufgeworfenen Frage nach dem Einfluss der chemischen Struktur auf den Streckungsparameter. So wird beobachtet, dass niedermolekulare Glasbildner tendenziell geringere Werte für  $\beta$  aufweisen, als polymere Glasbildner. Um dies eingehender zu untersuchen, werden Studien an monodispersen Systemen variabler Kettenlänge durchgeführt.

Wie bereits weiter oben angesprochen, stellt dieses Kapitel nur einen kurzen Überblick über die phänomenologischen Aspekte des Glasübergangs dar. Nachfolgend werden die zum Verständnis dieser Arbeit wesentlichen theoretischen Konzepte diskutiert. Hierbei wird vorrangig auf das von Adam und Gibbs [71] entwickelte Modell kooperativ rearrangierender Regionen eingegangen und seine Verknüpfung zu den empirisch belegten dynamischen Heterogenitäten aufgezeigt. Ebenso wird das von Ngai [105, 106] propagierte Kopplungsschema skizziert.

#### 4.1.2 Modelle

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, weisen glasbildende Flüssigkeiten für gewöhnlich eine durch das VFT-Gesetz näherungsweise beschreibbare Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau(T)$  auf. Ebenso wurde verdeutlicht, dass das von Vogel, Fulcher und Tammann empirisch gefunden Verhalten für  $T_0 = 0K$  auf ein Arrhenius-Gesetz führt. Nachfolgend wird ein von Adam und Gibbs [71] entwickeltes Modell vorgestellt, das letztlich die von VFT gefundene Form für  $\tau(T)$  auf ein theoretisches Fundament stellt. Weiterhin werden die Limitierungen des Modells klar hervorgehoben, sowie die von Ngai et al. [104] und Stanley et al. [107] vorgeschlagenen Erweiterungen diskutiert.

Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante  $\tau$  gehen Adam und Gibbs davon aus, dass strukturelle Relaxation durch das Rearrangieren von Teilchen in voneinander separierten Regionen zustande kommt. Eine Region besteht dabei aus  $z$  Teilchen und zeichnet sich dadurch aus, dass die Konstituenten sich kooperativ bewegen, ohne eine signifikante Konfigurationsänderung außerhalb der Regionsgrenzen zu verursachen. Jedes System setzt sich demnach aus einem Ensemble dieser zunächst abstrakt definierten *kooperativ rearrangierenden Regionen* (cooperatively rearranging regions: CRR) zusammen. Die Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  wird nun auf die temperaturabhängige Größe der CRR zurückgeführt. Es wird angenommen, dass die Umstrukturierung einer CRR der Aktivierungsenergie  $E_a$  bedarf und das diese proportional ist zur Anzahl  $z$  der Konstituenten:

$$E_a = z \cdot \Delta\mu \quad (4.7)$$

Hierbei stellt  $\Delta\mu$  die Energiebarriere pro Teilchen dar, welche als in guter Näherung unabhängig von Anzahl  $z$  und Temperatur  $T$  angenommen wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit einer CRR der Größe  $z$  ergibt sich sodann direkt zu

$$W(T) = A \cdot \exp \left( -\frac{z\Delta\mu}{k_B T} \right) \quad (4.8)$$

Die Temperaturabhängigkeit des sogenannten Frequenzfaktors  $A$  wird dabei als vernachlässigbar gering gegenüber der, das Verhalten dominierenden, Exponentialfunktion angesehen. Da im Allgemeinen eine Größenverteilung der CRR vorliegt, ist für die Beschreibung einer makroskopischen Probe die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit  $\bar{W}(T)$  von Interesse. Wie von Adam und Gibbs [71] gezeigt wurde, existiert eine Mindestgröße  $z^*$ , welche eine kooperative Region mindestens aufweisen muss, um als solche zu gelten. Für jede Temperatur ergibt sich diese Mindestgröße aus der Forderung, dass der CRR mindestens 2 verschiedene Konfigurationen möglich sein müssen, die aktuell angenommene sowie die Konfiguration, in welche die Region durch einen möglichen Übergang überführt wird. Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit ist somit gegeben durch:

$$\bar{W}(T) = \sum_{z=z^*}^{\infty} A \left[ \exp \left( -\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right) \right]^z \quad (4.9)$$

Die Auswertung der verkürzten geometrischen Reihe ergibt

$$\bar{W}(T) = \frac{A}{1 - \exp(-\Delta\mu/k_B T)} \exp \left( -\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T} \right) \quad (4.10)$$

Unter der Voraussetzung, dass die zur Umstrukturierung notwendige Energie deutlich die mittlere thermische Energie übersteigt, d.h. sofern  $\Delta\mu \gg k_B T$  gilt, ergibt sich für den Nenner ein nahezu temperaturunabhängiger Wert von  $\approx 1$ . Dieser Sachverhalt kommt in einem geänderten Frequenzfaktor  $\bar{A}$  zum Ausdruck, wodurch sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \cdot \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

Hierdurch wird offensichtlich, dass die überwiegende Mehrzahl der Übergänge von Regionen durchgeführt wird, deren Anzahl an Konstituenten identisch ist zur Mindestgröße  $z^*$ .

Da die Mindestgröße  $z^*$  temperaturabhängig ist, wird zur Ableitung selbiger auf ihre Konfigurationsentropie zurückgegriffen. Entsprechend ihrer Definition besitzen CRR der Größe  $z^*$  genau 2 möglich Zustände, folglich ergibt sich die Konfigurationsentropie  $s_c^*$  einer solchen Region zu  $s_c^* = k_B \ln 2$ . Da sich eine makroskopische Probe mit  $N_A$  Teilchen aus mehreren voneinander unabhängigen CRR zusammensetzt, ergibt sich die Exzess-Konfigurationsentropie des Systems  $S_c$  durch Addition der  $N_A/z^*$  individuellen Entropiebeiträge  $s_c^*$  der Subsysteme zu:

$$S_c = \frac{N_A}{z^*} s_c^* \quad (4.12)$$

Dieser Ausdruck lässt sich nach der Mindestgröße  $z^*$  auflösen und in Gl. (4.11) einsetzen, wodurch sich folgender Zusammenhang für die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit ergibt:

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu s_c^*}{k_B T S_c}\right) = \bar{A} \cdot \exp\left(-\frac{C}{T S_c}\right) \quad (4.13)$$

Dabei wurde die Avogadrozahl  $N_A$  in die nun molare Größe  $\Delta\mu$  aufgenommen, zudem wurden im zweiten Schritt die Konstanten in  $C$  subsummiert. Gl. (4.13) stellt eine der Hauptgleichungen in dem von Adam und Gibbs entworfenen Modell dar und führt die experimentell nur schwer zugängliche Größe  $z$  auf die Exzess-Konfigurationsentropie  $S_c$  zurück. Diese ist verknüpft mit der spezifischen exzess Wärmekapazität  $\Delta c_p$ , welche wiederum als Differenz der spezifischen Wärmekapazität von Flüssigkeit und Glas definiert ist:

$$S_c = \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p}{T'} dT' \quad (4.14)$$

$$\Delta c_p = c_p^{Flssigkeit} - c_p^{Glas} \quad (4.15)$$

Unter Einbeziehung der von Angell und Sichina [66] durch empirische Studien motivierten Näherung

$$\Delta c_p = \frac{K}{T} \quad (4.16)$$

ergibt sich für die Konfigurationsentropie

$$S_c = \frac{K (T - T_0)}{T_0 T} \quad (4.17)$$

und somit durch Substitution selbiger in Gl. (4.13) für die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.18)$$

Hierbei stellen die Größen  $K$  und  $B = C T_0 / K$  Konstanten dar. Aufgrund der reziproken Beziehung zwischen Zeitkonstante  $\tau$  und mittlerer Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit schließlich der wohlbekannte Ausdruck des VFT-Gesetzes

$$\frac{1}{\bar{W}(T)} \propto \tau(T) = \tau_\infty \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.19)$$

Das Divergieren der Korrelationszeit wurde somit auf das Anwachsen sich kooperativ bewogender Bereiche zurückgeführt, wobei diese abstrakt ohne jegliche Spezifikation zu Komposition oder der ihnen zugrundeliegenden Morphologie

definiert wurden. Die fehlende Anschauung der CRR ist ein Problem der Theorie, welches seit ihrer Publikation kontrovers diskutiert wurde.

Eine unter anderem von Stanley et al. [107] vorgeschlagene Lösung dieser Problematik bezieht sich auf die vor allem in jüngerer Zeit beobachtete und zunehmend in den Fokus der Forschung gerückte *räumlich heterogene Dynamik* (spatially heterogeneous dynamics: SHD). Diese Thematik wird in Kapitel 5.1.2 konkret am Beispiel der hier untersuchten PPO-Schmelze beschrieben, an dieser Stelle seien folglich nur die wesentlichen Punkte in Kürze dargestellt. Bei Annäherung an  $T_g$  zeigen sich unter Abkühlung zunehmende Abweichungen von einer normalverteilten Mobilitätsverteilung, so zeichnen sich verstärkt hochmobile Teilchen in der van Hove Korrelationsfunktion [108] ab. Die Abweichung der Mobilität von einer Normalverteilung wird üblicherweise durch den Nicht-Gaussizitätsparameter  $\alpha_2$  [109] quantifiziert, eine theoretische Ableitung des selbigen findet sich im Anhang in Kap. 7.2.3. Es zeigt sich weiterhin, dass diese hochmobilen Teilchen räumlich nicht homogen verteilt sind, sondern sich gruppieren und sogenannte *Cluster* bilden. Die mittlere Clustergrösse  $S_n$  erweist sich dabei als zeitabhängig, konkret nimmt im Limes sehr kurzer und sehr langer Zeiten die Clustergrösse den Grenzwert entsprechend einer homogenen Verteilung mobiler Teilchen an, wohingegen bei intermediären Zeiten ein Maximum  $S_n^{max}$  auftritt. Die heterogene Dynamik ist charakterisiert durch transiente Cluster aus hochmobilen Teilchen, welche auf intermediären Zeitskalen  $\tau_{Sn}$  existieren. Stanley et al. [107] konnten mittels MD Simulationen an Wasser folgende Verbindung zwischen der Clustergrösse  $S_n^{max}$  und der Konfigurationsentropie  $S_c$  aufzeigen:

$$S_n^{max} - 1 \propto \frac{1}{S_c} \quad (4.20)$$

Diese Beobachtung ist konsistent mit der Annahme, dass  $S_n^{max} - 1$  ein Maß für die Grösse  $z$  der innerhalb des Modells von Adam & Gibbs (AG) postulierten kooperativen Regionen darstellt. Die erforderliche Subtraktion des Wertes 1 von  $S_n^{max}$ , spiegelt die Tatsache wider, dass Cluster der Grösse 1 nicht Bestandteil sich kooperative rearrangierender Regionen sind [107, 110]. Durch Substitution der Konfigurationsentropie, lässt sich in Gl. (4.13) die Zeitkonstante der Strukturrelaxation umschreiben in:

$$\tau(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right) = \tau_\infty \exp\left(C' \frac{S_n^{max} - 1}{T}\right) \quad (4.21)$$

Hierdurch wird die im VFT-Gesetz beobachtete Divergenz von  $\tau(T)$  auf das Anwachsen der Clustergrösse  $S_n^{max}$  projiziert. Selbige kann in Computersimulationen leicht berechnet werden und liefert eine plastische Anschauung zu den a priori abstrakt definierten CRR. Der durch Gl. 4.21 gegebene Zusammenhang wurde kontrovers diskutiert, so zeigen beispielsweise Arbeiten von Gebremichael, Vogel und Glotzer [111], dass diese Relation nur näherungsweise gilt und insbesondere nicht strikt eindeutig bezüglich der zu verwendenden zahlen- oder gewichtsmittleren Clustergrösse ist. Die eingehendere Betrachtung der durch Gl. (4.21) postulierten Kopplung zwischen räumlich heterogener Dynamik und Strukturrelaxation wird in Kapitel 5.1.2 durchgeführt.

In der Theorie von Adam und Gibbs wird davon ausgegangen, dass alle kooperativen Bewegungen identisch sind und eine gemeinsame Relaxationszeit aufweisen. Diese Annahme — welche im Widerspruch zu der nachweislich heterogenen Dynamik steht — führt unmittelbar auf eine einfache exponentielle Relaxationsfunktion. Im Gegensatz zu dieser Vorhersage findet sich für den Korrelationszerfall im Allgemeinen ein gestreckt exponentieller Verlauf, hinreichend gut beschrieben durch eine KWW-Funktion mit  $\beta < 1$ . Im Weiteren wird auf das von Ngai [104–106, 112] propagierte *Kopplungsschema* (coupling scheme: CS) eingegangen und es werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie sich anhand dieses Konzepts die AG-Theorie modifizieren lässt. Grundlage des CS bildet die temperaturunabhängige *Übergangszeit* (crossover time)  $t_c$ , welche den Zeitbereich der *primitiven Relaxation*  $\tau_{pri}(T)$  von dem der gekoppelten Dynamik abgrenzt. Für kurze Zeiten  $t < t_c$  relaxieren die Konstituenten des Systems unabhängig voneinander, für die Korrelationsfunktion  $KF$  ergibt sich demzufolge ein exponentieller Zerfall:

$$KF(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{pri}}\right), \quad t < t_c \quad (4.22)$$

Nach der Übergangszeit  $t_c$  spüren die Teilchen die Kopplung an ihre Umgebung, die intermolekulare Wechselwirkung verlangsamt den Relaxationsprozess und die Korrelationsfunktion nimmt eine gestreckt exponentielle Form an:

$$KF(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{1-n}, \quad t > t_c \quad (4.23)$$

Der sogenannte *Kopplungsparameter*  $n$  quantifiziert die Stärke der intermolekularen Wechselwirkung und ist auf Werte zwischen 0 und 1 beschränkt. Gl. (4.23) ist identisch mit der KWW-Funktion, wobei gilt:

$$1 - n = \beta \quad (4.24)$$

Um die Stetigkeit der Korrelationsfunktion zu garantieren, müssen Gl. (4.22) und Gl. (4.23) an der Stelle  $t = t_c$  übereinstimmen, woraus sich folgende Relation ableiten lässt:

$$\tau(T) = \left[ t_c^{-n} \tau_{pri}(T) \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (4.25)$$

Die experimentell beobachtete Zeitkonstante  $\tau(T)$  des gestreckt exponentiellen Korrelationszerfalls ergibt sich somit aus der Zeitkonstanten  $\tau_{pri}(T)$  der primitiven Relaxation und dem Kopplungsparameter  $n$ .

Die obigen Vorhersagen des Kopplungsschemas wurden in einfachen Systemen demonstriert [113–116]. Durch Experimente [117–120] und Computersimulationen [121–124] an einfachen Flüssigkeiten konnte die Übergangszeit bestimmt werden, mit  $t_c \approx 2ps$  fällt diese näherungsweise mit dem Ende des ballistischen Regimes zusammen. Dies ist konsistent mit der Interpretation des Käfigeffektes, welcher sich an das ballistische Regime anschließt und die intermolekulare Kopplung durch einen Lokalisierungseffekt veranschaulicht.

Ngai et al. verwendeten das Kopplungsschema zur Modifikation der AG-Theorie, die Vorgehensweise wird nachfolgend beschrieben [112]. Die Bewegung der  $z^*$  Teilchen einer CRR wird mit der primitiven Relaxation des CS identifiziert, es gilt<sup>5</sup>:

$$\tau_{pri}(T) = \tau_{sw}(T) \quad (4.26)$$

Die experimentell beobachtbare Zeitkonstante  $\tau$  wird mit der Strukturrelaxationszeit  $\tau_s$  in Verbindung gebracht:

$$\tau(T) = \tau_s(T) \quad (4.27)$$

Anschaulich lässt sich somit die globale strukturelle Relaxation als Superposition einer Vielzahl von lokalen Ereignissen verstehen; das Rearrangieren der Teilchen innerhalb mobiler Cluster repräsentiert in diesem Bild den Elementarschritt der Strukturrelaxation.

Die von Ngai et al. vorgeschlagenen Modifikationen führen auf gestreckt exponentielle Relaxationsfunktionen, welche durch Experimente und Computersimulationen bestätigt werden. Die mittels Gl. (4.25) abgeleitete Relation zwischen primitiver und struktureller Relaxation erlaubt einen quantitativen Test des propagierten Kopplungsmodells, welcher in Kap. 5.1.2.4 für die simulierten Polymerschmelzen variabler Kettenlänge vollzogen wird.

Aufgrund der zentralen Rolle dynamischer Heterogenitäten, insbesondere ihrer räumlichen Anordnung in Form sogenannter Cluster, liefert das nächste Kapitel einen kurzen Abriss über die *Perkolationstheorie*, welche ein theoretisches Fundament für die spätere Analyse und Diskussion bereitstellt. Im Anschluss daran wird in Kap. 4.1.4 auf die Kettenlängenabhängigkeit des Glasübergangs in polymeren Systemen eingegangen.

---

### 4.1.3 Perkolationstheorie

---

Erstmalig formuliert wurde die Perkolationstheorie von Paul Flory und Walter H. Stockmayer [125–129] zur Zeit des zweiten Weltkrieges im Rahmen eines theoretischen Modells zur Beschreibung der Gelation bei Polymerisationsprozessen. Bei der Polymerisation kommt es durch das Ausbilden von chemischen Bindungen zwischen einzelnen Molekülen zur Bildung von Makromolekülen. Das sukzessive Einführen von Verknüpfungen führt schließlich zu einem Netzwerk von Verbindungen, welches sich durch das gesamte System erstreckt, wodurch sich die Systemeigenschaften drastisch ändern<sup>6</sup>. Hammersley [130] arbeitete die Perkolationstheorie weiter aus und stellt diese auf ein solides mathematisches Fundament. Durch diese Verallgemeinerung wurde es möglich die Perkolationstheorie auf eine Vielzahl physikalischer

<sup>5</sup> Die Zeitkonstante  $\tau_{sw}$  der gewichtsgemittelten Clustergröße ist identisch mit der Zeitkonstante  $\tau_{sn}$  der zahlengemittelten Clustergröße.

<sup>6</sup> Makroskopisch lässt sich dies leicht anhand mechanischer Observablen (Viskosität, Scher- und Elastizitätsmodul etc.) bzw. elektrischer Observablen im Fall leitfähiger Netzwerke beobachten.



Probleme sogenannter kritischer Phänomene anzuwenden<sup>7</sup>. Weiterhin findet sie beispielweise bei der Ausbreitung von Epidemien und Waldbränden oder in der Populationsdynamik Anwendung. Nachfolgend wird die Grundidee der Perkolationstheorie vorgestellt und es werden einige der sich daraus ergebenden Größen knapp diskutiert. Für eine ausführliche Betrachtung sei auf die Literatur [131–133], insbesondere auf *Introduction to Percolation Theory* von Dietrich Stauffer [134] verwiesen.

Allgemein beschreibt die Perkolationstheorie das Auftreten verbundener Gebiete beim Besetzen gegebener Strukturen, wobei letztere mathematisch durch entsprechende Gitter modelliert werden<sup>8</sup>. Die 2 bekanntesten Modelle sind die Gitterplatzperkolation und die Bindungsperkolation. Im Fall der Gitterplatzperkolation werden auf einem zu Beginn unbesetzten Gitter sukzessive Gitterplätze besetzt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Gitterplatzes ist  $p$  und unabhängig davon, ob benachbarte Gitterplätze besetzt sind, d.h. die Gitterplätze sind unkorreliert<sup>9</sup>. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gitterplatz unbesetzt bleibt, ist somit  $q = 1 - p$ . Im Gegensatz dazu geht man bei der Bindungsperkolation von einem vollständig besetzten Gitter aus, auf dem statistisch unabhängig Verbindungen zwischen 2 Gitterplätzen mit einer Wahrscheinlichkeit  $p$  eingefügt werden bzw. mit einer Wahrscheinlichkeit  $q = 1 - p$  frei bleiben. Es existiert eine Vielzahl weiterer Modelle, wir möchten uns in Hinblick auf die Fragestellungen in dieser Arbeit auf die Gitterplatzperkolation beschränken. Im Folgenden werden die charakteristischen Größen der Perkolationstheorie beschrieben. Diese gelten, falls nicht explizit anders erwähnt, für Systeme beliebiger Dimensionalität.

Eine Menge von Gitterpunkten bildet genau dann ein zusammenhängendes Gebiet, wenn jeder der eingenommenen Gitterplätze mit mindestens einem anderen Gitterplatz der Menge über die Seite verbunden ist, es sich somit um eine Menge aus Nächste-Nachbar-Gitterplätzen handelt. Ein zusammenhängendes Gebiet aus Gitterpunkten wird *Cluster* genannt.

Die Konzentration an besetzten Gitterpunkten  $c$  ist identisch mit der Besetzungswahrscheinlichkeit  $p$ , somit können diese Begriffe synonym verwendet werden.

$$c(p) = \frac{N_{\text{besetzt}}}{N_{\text{total}}} = \frac{N_{\text{besetzt}}}{N_{\text{besetzt}} + N_{\text{frei}}} = \frac{N_{\text{total}} \cdot p}{N_{\text{total}} \cdot p + N_{\text{total}} \cdot q} = \frac{p}{p + q} = \frac{p}{p + (1 - p)} = p \quad (4.28)$$

Erhöht man ausgehend von einem leeren Gitter kontinuierlich die Konzentration, so tritt bei einer kritischen Konzentration  $p_c$  erstmals ein systemumspannender Cluster auf, das Netzwerk perkoliert, entsprechend wird  $p_c$  Perkolationsschwelle genannt. Mit einem Perkulationsübergang, d.h. mit Erreichen der Perkolationsschwelle, geht, wie eingangs beschrieben, eine abrupte Änderung der Eigenschaften des Gitters einher, weshalb man von einem kritischen Phänomen spricht.

Viele Aspekte der Netzwerkmorphologie lassen sich mit Hilfe der Grösse  $n_s$  erfassen, welche die Anzahl der Cluster mit Grösse  $s$  angibt. Es lassen sich daraus folgende 2 Wahrscheinlichkeiten konstruieren:

$$w_n = \frac{n_s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s} \quad (4.29)$$

und

$$w_s = \frac{n_s s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s s} \quad (4.30)$$

Die Verteilung  $w_n$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Cluster die Grösse  $s$  besitzt.  $w_s$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein besetzter Gitterplatz Teil eines Clusters der Grösse  $s$  ist. Im Fall von Konzentrationen überhalb der Perkolationsschwelle sind perkolierende Cluster von der Summe ausgeschlossen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w_n$  gehorcht an der Perkolationsschwelle einem Potenzgesetz, d.h. es gilt:

$$w_n \propto n^{-\kappa} \quad (4.31)$$

<sup>7</sup> Man denke hierbei an den Phasenübergang Gas-Flüssigkeit. Das Auftreten dieses Übergangs ist durch die Dampfdruckkurve beschrieben, welche in einem kritischen Punkt endet. Am kritischen Punkt sind die Dichte der Flüssigkeit und die des Gases identisch, es existiert somit kein Unterschied mehr zwischen diesen beiden Aggregatzuständen.

<sup>8</sup> Um Oberflächeneffekte zu vernachlässigen ist stets der thermodynamische Grenzfall durch die Wahl unendlich ausgedehnter Gitter zu betrachten. Dies wird oft durch eine Reihe numerischer Simulationen auf endlichen Gittern und anschließender Extrapolation realisiert.

<sup>9</sup> Es gilt jedoch, dass ein Gitterplatz höchstens einmal besetzt werden kann.

Dabei wird der kritische Exponent  $\kappa$  *Fisher Exponent* genannt. Er nimmt im Fall eines 3-dimensionalen Gitters einen Wert von  $\kappa \approx 2,187$  an [135, 136]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der in dieser Arbeit mit  $\kappa$  bezeichnete Exponent in der Literatur in der Regel mit  $\tau$  bezeichnet wird, die Umbenennung wurde vorgenommen, um einer möglichen Verwechslung mit Zeitkonstanten vorzubeugen.

Aus den Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $w_n$  und  $w_s$  ergeben sich folgende Mittelwerte:

$$S_n = \sum_{s=1}^{\infty} w_n s = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{n_s s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s} \quad (4.32)$$

sowie

$$S_w = \sum_{s=1}^{\infty} w_s s = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{n_s s^2}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s s} = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} w_n s^2}{\sum_{s=1}^{\infty} w_n s} \quad (4.33)$$

Hierbei entspricht  $S_n$  dem Zahlenmittel und  $S_w$  dem *Gewichtsmittel der Clustergröße*. Die gewichtsmittlere Clustergröße spielt innerhalb der Perkolationstheorie eine wichtige Rolle und ihr Verhalten als Funktion der Konzentration lässt sich leicht verstehen. Unterhalb von  $p_c$  steigt  $S_w$ , da mehr Gitterplätze besetzt werden. An der Perkolationsschwelle divergiert  $S_w$ , aufgrund des Clusters unendlicher Größe. Für Konzentrationen  $p > p_c$  erhöht sich die Anzahl der Gitterplätze die Teil des unendlichen Clusters sind und entsprechend der Ausschlussbedingung für selbigen sinkt  $S_w$ . Für das Verhalten von  $S_w$  lässt sich ein Potenzgesetz ableiten [134]:

$$S_w \propto |p - p_c|^{-\gamma} \quad (4.34)$$

Die Morphologie der Cluster lässt sich mit Hilfe der Korrelationsfunktion  $\Upsilon(r)$  beschreiben. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, ausgehend von einem besetzten Gitterplatz, im Abstand  $r$  einen weiteren besetzten Gitterplatz desselben Clusters anzutreffen. In der Literatur wird diese Größe gewöhnlich nicht mit  $\Upsilon(r)$ , sondern mit  $g(r)$  bezeichnet, die gewählte Umbenennung beugt einer möglichen Verwechslung mit der Paarkorrelationsfunktion vor. Die gewichtsmittlere Clustergröße lässt sich somit durch  $\Upsilon(r)$  wie folgt darstellen:

$$S_w = \sum_{s=1}^{\infty} w_s s = \sum_{r=0}^{\infty} \Upsilon(r) \quad (4.35)$$

Aus der Definition der Korrelationsfunktion folgt die Korrelationslänge  $\xi$ , welche den mittleren Abstand zweier Gitterplätze desselben Clusters angibt, zu:

$$\xi = \sqrt{\frac{\sum_{r=0}^{\infty} r^2 \Upsilon(r)}{\sum_{r=0}^{\infty} \Upsilon(r)}} \quad (4.36)$$

Es ist qualitativ einsichtig, dass die mittlere Clusterausdehnung und die mittlere Clustergröße gekoppelt sind. Es lässt sich zeigen [134], dass analog zu Gl. (4.34) für die Korrelationslänge folgendes Potenzgesetz gilt:

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu} \quad (4.37)$$

Die mittlere Clusterausdehnung divergiert an der Perkolationsschwelle, folglich beschreibt  $\xi$  für  $p > p_c$  die mittlere Ausdehnung der verbliebenen endlichen Cluster.

Die Struktur eines Systems lässt sich bezüglich der Korrelationslänge in 2 Bereiche einteilen. Auf Längenskalen deutlich unterhalb der Korrelationslänge ist das Netzwerk selbstähnlich<sup>10</sup>, die Masse  $M$  der Cluster steigt entsprechend der fraktalen Dimension  $d_f$ . Weit oberhalb der Korrelationslänge ergibt sich ein homogenes Bild, die Clustermasse steigt mit der Dimension  $d$  des Systems.

$$M(r) \propto \begin{cases} r^{d_f} & \text{für } r \ll \xi \\ r^d & \text{für } r \gg \xi \end{cases} \quad (4.38)$$

<sup>10</sup> Entsprechend Gl. (4.37) ergibt sich hieraus, dass für  $p = p_c$  das System auf allen Längenskalen selbstähnlich ist.

Für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gitterplatz Teil des unendlichen Clusters ist lässt sich zeigen [134]:

$$P_{\infty} \propto \begin{cases} (p - p_c)^{\beta} & \text{für } p > p_c \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.39)$$

Während die Perkolationsschwelle  $p_c$  im Allgemeinen abhängig ist von Gittertyp, Perkulationsmodell und Dimension des Systems, hängen die kritischen Exponenten  $\beta, \gamma, \kappa, \nu$  lediglich von der Dimension des Systems ab. Für diese Größen existieren nur in einigen wenigen Spezialfällen geschlossene analytische Ausdrücke [134].

#### 4.1.4 Glasübergang in Polymeren

Eine wichtige Kenngröße bei der Charakterisierung glasbildender Materialien ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , welche identisch ist mit der Temperatur bei der die Zeitkonstante molekularer Bewegung den Wert  $\tau = 100\text{s}$  annimmt. Die Glasübergangstemperatur grenzt damit den Flüssigkeitsbereich von dem Bereich eines amorphen Festkörpers ab. Die Kenntnis dieser Materialeigenschaft ist von elementarer Bedeutung bei der Entwicklung neuer Werkstoffe sowie der Verbesserung bereits bestehender. So stellt sich insbesondere bei linearen Polymeren die Frage der Kettenlängenabhängigkeit von  $T_g$ . Fox und Flory [137, 138] zeigten durch Untersuchungen an Polystyrol, dass näherungsweise folgender Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und Kettenlänge gilt:

$$T_g(N) = T_{g,\infty} - \frac{K}{N} \quad (4.40)$$

Die angegebene funktionale Gestalt lässt sich durch das Vorhandensein von *freiem Volumen* [139] begründen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass jeder Wiederholungseinheit ein gewisses Maß an Freiraum zugeordnet werden kann, innerhalb dessen sich die Wiederholungseinheit bewegen kann. Dieser Freiraum — das sogenannte spezifische freie Volumen — ist für kettenmittige Wiederholungseinheiten weitaus geringer als für terminale. Dies liegt daran, dass kovalente Bindungen deutlich kürzer sind als die intermolekularen Abstände zwischen nächsten Nachbarn, wie sie im Fall der Kettenenden vorliegen. Aufgrund dessen weisen Endgruppen eine geringere lokale Dichte und somit höhere Mobilität auf, folglich können sie als *Weichmacher* aufgefasst werden. Mit zunehmender Kettenlänge schwindet der Einfluss der Kettenenden und die Glasübergangstemperatur nähert sich dem Grenzwert  $T_{g,\infty}$  einer unendlich langen Kette, der Parameter  $K$  ist dabei ein Maß für das freie Volumen im System. Neben der von Fox & Flory vorgeschlagenen Funktion finden sich in der Literatur [140] weitere Ansätze zur Beschreibung von  $T_g(N)$ , eine Auflistung der gebräuchlichsten Formeln findet sich in der Publikation von Kim et al. [141]. So leitete Dobkowski [142], ausgehend von Gl. (4.40) folgende empirische Beziehung ab:

$$T_g(N) = T_{g,\infty} - \frac{K}{N + N^*} \quad (4.41)$$

Während eine Vielzahl experimenteller Studien [143–147] den glatten Verlauf<sup>11</sup> der Glasübergangstemperatur als Funktion der Kettenlänge bestätigen, finden sich in Arbeiten von Cowie [148] und Rössler et al. [149] Hinweise auf einen diskontinuierlichen Verlauf, gekennzeichnet durch 3 lineare Regime. Diese Regime werden entsprechend ihrem Gültigkeitsbereich eingeordnet in (A) einfache Flüssigkeit, (B) Oligomer und (C) Polymer. Die Einteilung spiegelt die Effekte aus Kettenkonnektivität und Verschlaufungen auf die segmentelle Relaxation wider. So wird beispielsweise der Übergang zwischen Regime A und B mit der Größe einer Rouseeinheit (s. Kap. 4.2.2) identifiziert. Ebenso wird davon ausgegangen, dass der Übergang von Regime B zu C bei der Verschlaufungslänge (s. Kap. 4.2.3) stattfindet [149].

Im Rahmen der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion steht neben der Klärung des Kurvenverlaufs von  $T_g(N)$  ebenso die Beantwortung der Frage: „Wann wird ein Molekül zu einem Polymer?“ noch aus, d.h. ab welcher Kettenlänge erweist sich die segmentelle Relaxation als unabhängig von  $N$ ? Hierzu gibt es im wesentlichen 2 Meinungen, zum einen vertreten Sokolov et al. [146, 150] die Auffassung, dass die  $N$ -Abhängigkeit verschwindet sobald die Kette ein Gauß'sches Knäuel bildet, d.h. die Konformation einer Normalverteilung genügt (s. Kap. 4.2.1.4). Im Gegensatz dazu folgt aus dem Konzept von Rössler et al. [149], dass die Kettenlängenabhängigkeit mit Erreichen der Verschlaufungslänge aufgehoben ist. Ein Ziel dieser Arbeit besteht in der Analyse der Glasübergangstemperatur  $T_g(N)$ , welche in Kap. 5.1.1 durchgeführt und im

<sup>11</sup> Der Begriff eines glatten Verlaufs findet sich häufig innerhalb der Physik und ist die umgangssprachliche Bezeichnung für eine stetig differenzierbare Funktion.

---

Rahmen der hier vorgestellten Konzepte diskutiert wird. Im Rahmen der dort präsentierten ganzheitlichen Betrachtung werden auch strukturelle Observablen inspiziert und auf die Verknüpfung zwischen Dynamik und Struktur eingegangen, um obige Frage fundiert zu beantworten.

Glasbildende Materialien zeichnen sich durch 2 wesentliche Eigenschaften aus. Dies ist zum einen die Temperaturabhängigkeit der Segmentrelaxation, welche von einem Arrhenius-Gesetz abweicht und zum anderen der gestreckt exponentielle Korrelationszerfall in verschiedenen Relaxationsprozessen. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln besprochen, werden die korrespondierenden Verläufe hinreichend gut durch ein VFT-Gesetz bzw. KWW-Funktionen beschrieben. Das Ausmaß der Nicht-Exponentialität einer Relaxationsfunktion wird durch den Streckungsparameter  $\beta$  charakterisiert, welcher im Rahmen des heterogenen Szenarios mit der Breite der dem System zugrundeliegenden Verteilung an Zeitkonstanten korreliert ist. Da sich unter Abkühlung verstärkt dynamische Heterogenitäten ausbilden und somit eine zunehmend breite Verteilung an Relaxationszeiten existiert, nimmt der Wert von  $\beta$  im Allgemeinen mit der Temperatur ab. Der Verlauf von  $\beta(T)$  ist dabei meist nicht-linear, dies zeigt sich beispielsweise in der Tatsache, dass einige Polymere über große Bereiche Zeit-Temperatur Superposition (time-temperature superposition: TTS) aufweisen [151, 152]. Weiterhin finden sich in der Literatur Berichte [153, 154] einer Korrelation zwischen dem Streckungsparameter und dem Grad zu dem das Temperaturverhalten der Relaxationszeit von einem Arrhenius abweicht. Konkret weisen Systeme hoher Fragilität  $m$  in der Regel einen geringen Wert in  $\beta$  auf. Durch Variation der Kettenlänge von PPO werden in dieser Arbeit eine Vielzahl verschiedener Systeme bereitgestellt und hinsichtlich einer möglichen Korrelation zwischen  $\beta$  und  $m$  inspiziert, s. Kap. 5.1.1.1.

Neben der Glasübergangstemperatur stellt der Streckungsparameter ebenfalls eine Kenngröße zur Charakterisierung glasbildender Systeme dar. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass ebenso wie  $T_g$  auch  $\beta$  abhängig von der zur Bestimmung verwendeten Methode ist. Aufgrund der oben genannten Temperaturabhängigkeit des Streckungsparameters wird dieser zur besseren Vergleichbarkeit gewöhnlich am Glaspunkt angegeben;  $\beta(T_g)$ . Es stellt sich die Frage inwieweit  $\beta$  mit der chemischen Struktur des Glasbildners korreliert ist, so weisen beispielsweise amorphe Polymere im Allgemeinen geringere Streckungsparameter als einfache Flüssigkeiten auf [61]. Diesem Sachverhalt wird durch Variation der Kettenlänge und Bestimmung des Verlaufs  $\beta(N)$  nachgegangen, insbesondere werden intra- und intermolekulare Einflüsse der chemischen Struktur auf den Streckungsparameter identifiziert und analysiert.

Nachfolgend werden polymertypische Bewegungsprozesse diskutiert, welche in Systemen aus linearen Molekülen zusätzlich zur Glasdynamik auftreten. Die prominentesten Modelle zur Beschreibung von Polymerdynamik sind das Rousemodell und das darauf aufbauende Röhren-Reptationsmodell, welche in Kap. 4.2.2 bzw. Kap. 4.2.3 vorgestellt werden. Zunächst werden allerdings in Kap. 4.2.1 die grundlegenden Kettenmodelle diskutiert, welche die Komplexität einer realen Kette reduzieren, indem selbige auf eine Verknüpfung aus Massenpunkten abgebildet wird.

---

## 4.2 Polymerdynamik

---

Die mathematische Beschreibung der Struktur und Dynamik von Polymeren ist seit deren Entdeckung und industrieller Produktion im 19ten Jahrhundert das Hauptarbeitsgebiet der Polymerphysik. Lineare Homopolymere sind Kettenmoleküle, welche aus gleichen sich wiederholenden Einheiten, den sogenannten Wiederholungseinheiten aufgebaut sind. Bei der Synthese eines Polymers aus seinen entsprechenden Monomeren kann es im Laufe der Polymerisierungsreaktion unter Anderem zu Umlagerungen (Ringöffnung) und/oder Abspaltungen von Atomgruppen (z.B. Polykondensation) kommen, so findet beispielsweise bei der Synthese des hier simulierten PPO eine Umlagerung des Monomeren Propylenoxid in Form einer Ringöffnung statt.

---

### 4.2.1 Kettenmodelle

---

Um Struktur und Dynamik von Polymerketten qualitativ aber auch quantitativ voraussagen zu können, sind mathematisch fundierte Modelle notwendig. Es zeigt sich, dass sich viele Eigenschaften, insbesondere strukturelle, bereits anhand sehr einfacher Überlegungen verstehen lassen. Allen Modellen ist hierbei gemein, dass ein Polymer als Verknüpfung von Massenpunkten aufgefasst wird, wodurch sehr allgemeine Prinzipien abgeleitet werden können. Die Modelle unterscheiden sich lediglich in ihrer Definition der Massenzentren, welche vorzugsweise die konkrete chemische Zusammensetzung substituieren, sowie der Definition der Verbindungen zwischen den Massenzentren, welche hauptsächlich die Wech-

selwirkung der Polymersegmente untereinander abbilden. Nachfolgend werden einige der wesentlichen Kettenmodelle diskutiert<sup>12</sup>.

#### 4.2.1.1 Frei verbundene Kette

Das mathematisch einfachste Modell stellt das der *Frei verbundenen Kette* dar. Hierbei wird eine Polymerkette auf eine lineare Verknüpfung von  $N + 1$  Punkten  $\{\vec{R}_n\} \equiv \vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$  so abgebildet, dass die entsprechenden  $N$  Verbindungsvektoren

$$\vec{r}_n = \vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} \quad , \quad (n = 1, 2, \dots, N) \quad (4.42)$$

eine konstante Länge  $b$  aufweisen und entsprechend

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi b^2} \delta(|\vec{r}| - b) \quad (4.43)$$

unabhängig voneinander sind. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der möglichen Konfigurationen der Kette ergibt sich dann als Produkt der Wahrscheinlichkeitsverteilungen jeder Bindung zu:

$$\Psi(\{\vec{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N \psi(\vec{r}_n) \quad (4.44)$$

Die Struktur einer Kette lässt sich mit Hilfe des *End-zu-End Vektors*

$$\vec{R}_e = \vec{R}_N - \vec{R}_0 = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \quad (4.45)$$

durch den mittleren quadratischen Abstand von Kettenanfang zu Kettenende beschreiben:

$$\begin{aligned} \bar{R}_e^2 &= \langle \vec{R}_e^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle \\ &= \sum_{n=1}^N \langle \vec{r}_n^2 \rangle + 2 \sum_{n=1}^N \sum_{m>n}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle \end{aligned} \quad (4.46)$$

Da die Verbindungsvektoren unabhängig voneinander sind, verschwindet für  $n \neq m$  die Kreuzkorrelation  $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = \langle \vec{r}_n \rangle \cdot \langle \vec{r}_m \rangle = 0$ . Somit ergibt sich für den Fall einer frei verbundenen Kette:

$$\bar{R}_e^2 = N b^2 \quad (4.47)$$

Dieses Ergebniss ist identisch dem einer *Zufallsbewegung*<sup>13</sup> [158–161].

Die Forderung nach unabhängigen Verbindungsvektoren vernachlässigt das Volumenausschlussprinzip und bedingt, um Persistenzeffekte aufgrund gerichteter chemischer Bindungen zu umgehen, eine spezielle Definition der Massenpunkte. Der Einfluss von Persistenzeffekten wird im Modell der *Frei rotierenden Kette* behandelt.

<sup>12</sup> Für eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Modelle sei auf die Literatur [139, 155, 156] sowie insbesondere *The Theory of Polymer Dynamics* [157] verwiesen, deren Inhalt hier lediglich in kompakter Form wiedergegeben ist.

<sup>13</sup> Unter folgenden Ersetzungen ist die Ähnlichkeit offensichtlich

$$\begin{aligned} \bar{R}_e^2 &\leftrightarrow \langle \vec{R}^2(\Delta t) \rangle := \text{quadratische Diffusionsstrecke} \\ N &\leftrightarrow \Delta t := \text{Zeit} \\ b^2 &\leftrightarrow 6 \cdot D := \text{Diffusionskonstante } D \end{aligned}$$

#### 4.2.1.2 Frei rotierende Kette

Um Persistenzeffekte zu behandeln, geht man im Fall der *Frei rotierenden Kette* gegenüber der *Frei verbundenen Kette* davon aus, dass jeweils 2 benachbarte Verbindungsvektoren einen konstanten Winkel  $\theta$  einschließen. Rotationsbarrieren existieren nicht, d.h. es besteht freie Drehbarkeit der Bindung  $\vec{r}_n$  um die vorangegangene Bindung  $\vec{r}_{n-1}$ . Mit Hilfe von Rekursion lässt sich mit der Randbedingung  $\langle \vec{r}_n^2 \rangle = b^2$  zeigen [157], dass die Korrelation zwischen 2 Bindungen folgendem Potenzgesetz gehorcht:

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = b^2 \cdot (\cos \theta)^{|n-m|} \quad (4.48)$$

Durch Umschreiben von Gl. (4.46) in

$$\langle \vec{R}_e^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{k=-n+1}^{N-n} \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+k} \rangle \quad (4.49)$$

ergibt sich für den Grenzfall langer Ketten

$$\langle \vec{R}_e^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+k} \rangle \quad (4.50)$$

Einsetzen von Gl. (4.48) liefert:

$$\langle \vec{R}_e^2 \rangle = \sum_{n=1}^N b^2 \left( 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \theta \right) = \sum_{n=1}^N b^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} = N b^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (4.51)$$

Es zeigt sich somit analog zu Gl. (4.47) eine Proportionalität zur Kettenlänge  $N$ .

#### 4.2.1.3 Kuhn Länge

Um eine persistente Kette auf eine frei verbundene Kette zurückzuführen, ist die Abbildung der Polymerkette auf eine Verknüpfung von Massenpunkten zu vergrößern, d.h. es sind Längenskalen zu betrachten auf welchen keine Korrelation der Bindungsvektoren vorhanden ist. Durch Vergleich von Gl. (4.47) und Gl. (4.51) zeigt sich das, dass Steifigkeit zu einer Aufweitung der Kette führt, allgemein durch den Parameter  $C_\infty$  erfasst. Eine Ersatzkette aus  $N_K < N$  Elementen mit Bindungslängen  $b_K > b$  sei frei verbunden. Dann gilt:

$$\langle \vec{R}_e^2 \rangle = C_\infty \cdot N \cdot b^2 = N_K \cdot b_K^2 \quad (4.52)$$

Die Konturlänge ist unabhängig<sup>14</sup> von der Abbildungsvorschrift:

$$|\vec{R}_{e,max}| = N \cdot b = N_K \cdot b_K \quad (4.53)$$

Hieraus ergibt sich für die Abbildungsvorschrift:

$$\begin{aligned} N_K &= \frac{N}{C_\infty} \\ b_K &= C_\infty b \end{aligned} \quad (4.54)$$

Dieses Modell geht zurück auf Werner Kuhn [162], entsprechend wird  $N_K$  Anzahl der Kuhnschen Segmente und  $b_K$  Kuhnsche Segmentlänge der Kuhnschen Ersatzkette genannt.  $C_\infty$  heißt *Charakteristisches Verhältnis* und ist eine Materialeigenschaft. Für kurze Ketten ist  $C$  kettenlängenabhängig:

$$C = C(N) = \frac{R_e^2}{N b^2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} C_\infty \quad (4.55)$$

Im Rahmen des Modells für persistente Ketten von Kratky und Porod [163], ergibt sich für die Korrelation des Tangentenvektors ein exponentieller Abfall:

$$\langle \vec{e}(l) \cdot \vec{e}(l + \Delta l) \rangle = \exp \left( -\frac{\Delta l}{l_{ps}} \right) \quad (4.56)$$

mit  $l_{ps}$  als sogenannter *Persistenzlänge*. Im Grenzfall langer, flexibler Ketten, d.h.  $l_{ps} \ll |\vec{R}_{e,max}|$ , entspricht die *Persistenzlänge* der halben Kuhnschen Segmentlänge [155]:

$$2l_{ps} = b_K = C_\infty b \quad (4.57)$$

<sup>14</sup> Die Konturlänge ist identisch mit der maximalen Länge des End-zu-End Vektors  $|\vec{R}_{e,max}|$  und nur für den Fall  $b_K \ll |\vec{R}_{e,max}|$  in guter Näherung unabhängig von der Abbildungsvorschrift.

---

#### 4.2.1.4 Gauß'sche Kette

---

In den Kapiteln 4.2.1.2 und 4.2.1.3 wurde gezeigt, dass sich die lokale Struktur einer Polymerkette nur in der effektiven Bindungslänge durch entsprechende Wahl der Kuhnschen Segmentlänge  $b_K$  widerspiegelt, sonst aber nicht weiter in die Beschreibung eingeht. Somit kann jede Polymerkette durch das Modell der frei verbundenen Kette, welches im Folgenden verallgemeinert wird, beschrieben werden.

Unter der Annahme von Gauss-verteilten Bindungslängen

$$\psi(\vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{3\vec{r}^2}{2b^2}\right) \quad (4.58)$$

mit dem Mittelwert

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = b^2 \quad (4.59)$$

lässt sich zeigen [155, 157], dass die Verteilung des End-zu-End Vektors ebenfalls einer Gaussverteilung folgt:

$$\psi(\vec{R}_e) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{3\vec{R}_e^2}{2N b^2}\right) \quad (4.60)$$

Das Modell der sogenannten *Gauß'sche Kette* vernachlässigt Volumenausschlußeffekte und berücksichtigt Persistenzeffekte lediglich implizit durch Verwendung von Kuhn-Segmenten. Die Tatsache, dass End-zu-End Vektoren mit einer Länge größer der Konturlänge vorausgesagt werden,  $\psi(|\vec{R}_e| > N b) \neq 0$ , lässt sich korrigieren<sup>15</sup> [155]. Die Gauß'sche Kette bildet die Grundlage des *Rousemodells* (s. Kap. 4.2.2).

---

#### 4.2.2 Rousemodell

---

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel (4.2.1) gezeigt, lassen sich lineare Homopolymere hinsichtlich ihrer statischen Eigenschaften näherungsweise als Verknüpfung von Massenpunkten beschreiben. Hierbei stellt ein Massenpunkt eine Vergrößerung der realen Polymerstruktur insofern dar, als dass in ihm eine Gruppe von Atomen zusammengefasst ist. Die Dynamik isolierter Massenpunkte, welche im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung stehen, war bereits 1828 durch die Experimente von Robert Brown [164–166]<sup>16</sup> und deren mathematische Ausarbeitung 1905 durch Albert Einstein [169] sowie 1906 Marian Smoluchowski [170] bekannt. Davon ausgehend schlug 1953 Prince E. Rouse [171] für die Beschreibung der Dynamik von Polymeren die Modellierung selbiger durch gekoppelte Massenpunkte in einem Wärmebad vor. Das nach ihm benannte *Rousemodell* stellt mittlerweile ein weit verbreitetes Standardmodell zur Beschreibung der Dynamik in unverschlaufenen Polymerschmelzen dar. Nachfolgend werden die mathematischen Grundlagen und Vorhersagen dieses Modells dargestellt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die im Fall großer Kettenlängen auftretenden Verschlaufungen nicht innerhalb des Rousemodells berücksichtigt werden und somit zu massiven Abweichungen gegenüber diesem führen. Das auf dem Rouse- und Reptationsmodell [172] aufbauende *Röhren-Reptationsmodell* von Doi und Edwards [157, 173] behebt diese Unzulänglichkeit und ist nachfolgend in Kap. 4.2.3 diskutiert.

Wie bereits angedeutet stellt das Rousemodell eine vergrößerte Sicht auf ein Polymer in Form von  $N_R$  miteinander verbundenen Massenpunkten dar, welche abhängig vom konkreten chemischen Aufbau des Moleküls eine oder mehrere Wiederholungseinheiten repräsentieren. Durch die Vernachlässigung der konkreten Substruktur der Massenpunkte gewinnt man einerseits mathematische Simplizität, andererseits verliert man die Möglichkeit Dynamiken zu beschreiben, welche auf Längenskalen vergleichbar zu den Substrukturen stattfinden. Die Struktur einer Kette aus  $N_R$  Massenpunkten ist zu jedem Zeitpunkt  $t$  durch die Ortsvektoren  $\vec{R}_0(t), \vec{R}_1(t), \dots, \vec{R}_{N_R-1}(t) \equiv \{\vec{R}_n(t)\}$  der Massenpunkte gegeben.

---

<sup>15</sup> Durch Einführung der exakten Verteilungsfunktion für Ketten endlicher Länge (siehe hierzu: *The Physics of Polymers*[155] S.30ff.) wird massiv mathematische Simplizität eingebüßt. Für lange Ketten verschwindet der Unterschied zwischen Gauß'scher und exakter Verteilung.

<sup>16</sup> Obwohl die Wärmebewegung von Teilchen zu Ehren des schottischen Botanikers Robert Brown, der diese Bewegung 1828 an Pollen in Wasser beobachtete, oft brownische Molekularbewegung genannt wird, wurde sie erstmals 1784 von Jan Ingenhousz [167] anhand der Bewegung von Holzkohlestaub auf Alkohol beobachtet und beschrieben. Ingenhousz ging allerdings fälschlicherweise davon aus, dass die Bewegung aufgrund des Verdunstens von Alkohol stattfindet. Ebenso war auch die ursprüngliche Vermutung von biologischen Ursachen durch R. Brown falsch, welche er allerdings kurz darauf korrigierte als er den Effekt auch bei anorganischen Stoffen beobachtete. Christian Wiener [168] konnte schließlich zeigen, dass die Wärmebewegung von Teilchen eine direkte Folge der Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle ist.



Jeder Massenpunkt  $n$  der Kette erfährt eine Reibungskraft sowie eine zufällige Kraft  $\vec{f}_n$  aufgrund der Kopplung an das Wärmebad<sup>17</sup> und eine Rückstellkraft  $\vec{F}_n = -\frac{\partial U}{\partial \vec{R}_n}$  aufgrund der Auslenkung des Massenpunktes gegenüber seinen benachbarten Massenpunkten. Hierbei ist  $U$  das bisher nicht näher bestimmte Kopplungspotenzial. Die Bewegungsgleichung der Massenpunkte ist durch folgende Langevin Gleichung [171, 174, 175] gegeben<sup>18</sup>:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{R}_n = \sum_m \mathbf{H}_{nm} \cdot \left( -\frac{\partial U}{\partial \vec{R}_m} + \vec{f}_m \right) + \frac{k_B T}{2} \sum_m \frac{\partial}{\partial \vec{R}_m} \cdot \mathbf{H}_{nm} \quad (4.61)$$

Hierbei ist  $\mathbf{H}_{nm}$  der Mobilitätstensor. Unter der Annahme, dass Volumenausschluss und hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, ergibt sich im Fall viskoser Reibung<sup>19</sup> der Mobilitätstensor zu:

$$\mathbf{H}_{nm} = \frac{\mathbf{I}}{\xi} \delta_{nm} \quad (4.62)$$

wobei  $\xi$  der Reibungskoeffizient pro Monomer und  $\mathbf{I}$  der Einheitstensor ist, d.h. es gilt  $I_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ . Das Kopplungspotenzial  $U$  ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung der in Kapitel 4.2.1.4 betrachteten Gauss-Kette zu<sup>20</sup> [157, 177]:

$$U = \frac{k}{2} \sum_{n=1}^{N_R-1} (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2 \quad (4.63)$$

mit der Kraftkonstanten:

$$k = \frac{3k_B T}{b^2} \quad (4.64)$$

und der mittleren Bindungslänge:

$$b = \sqrt{\langle (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2 \rangle} \quad (4.65)$$

Bildlich lässt sich eine Kette somit als System aus harmonischen Federn mit der Kraftkonstanten  $k$ , welche die  $N_R$  Massenpunkte verknüpfen, auffassen. Da sich das Kopplungspotential ausschließlich aus der Verteilung der möglichen Zustände der Gauss-Kette ableitet, werden die Federn oft auch *entropische Federn* genannt.

Unter diesen Vereinfachungen lässt sich die Langevin Gleichung (4.61) umschreiben zu:

$$\xi \frac{d\vec{R}_n}{dt} = -k (2\vec{R}_n - \vec{R}_{n+1} - \vec{R}_{n-1}) + \vec{f}_n, \quad (n = 1, 2, \dots, N_R - 2) \quad (4.66)$$

Im Fall der Kettenenden gilt<sup>21</sup>:

$$\xi \frac{d\vec{R}_0}{dt} = -k (\vec{R}_0 - \vec{R}_1) + \vec{f}_0, \quad \xi \frac{d\vec{R}_{N-1}}{dt} = -k (\vec{R}_{N-1} - \vec{R}_{N-2}) + \vec{f}_{N-1} \quad (4.67)$$

<sup>17</sup> Das Wärmebad ist durch die restlichen Ketten der Polymerschmelze, welche die betrachtete Kette umgeben, realisiert. Diese Ketten üben durch statistische Stöße einerseits die unkorrelierten Kräfte  $\vec{f}_n$  auf die Elemente der Kette aus und führen andererseits zu Dissipation.

<sup>18</sup> Alternativ lässt sich das Problem auch durch die Smoluchowski Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi = \sum_n \frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} \cdot \mathbf{H}_{nm} \cdot \left[ k_B T \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_m} + \frac{\partial U}{\partial \vec{R}_m} \Psi \right]$$

beschreiben [157], wobei  $\Psi$  die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion ist.

<sup>19</sup> Eine molekulare Definition von Reibung findet sich beispielsweise innerhalb des Reviews von Zwanzig [176]. Ebenso wird in Gl. (4.68) der molekulare Bezug dargestellt.

<sup>20</sup> Aus Gl. (4.58) folgt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der möglichen Konfigurationen

$$\Psi(\{\vec{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N \left[ \frac{3}{2\pi b^2} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left[ -\frac{3\vec{r}_n^2}{2b^2} \right] = \left[ \frac{3}{2\pi b^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \exp \left[ -\sum_{n=1}^N \frac{3(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2}{2b^2} \right]$$

Die Entropie ergibt sich nach Boltzmann zu  $S = k_B \cdot \ln(\Psi)$ . Unter Vernachlässigung enthalpischer Beiträge ergeben sich das in Gl. (4.63) dargestellte Wechselwirkungspotential und somit rein entropische Kräfte zwischen den Massenpunkten.

<sup>21</sup> Definiert man die hypothetischen Massenpunkte  $\vec{R}_{-1}$  und  $\vec{R}_N$  gemäß:

$$\vec{R}_{-1} = \vec{R}_0, \quad \vec{R}_N = \vec{R}_{N-1}$$

so ist Gl. (4.67) in Gl. (4.66) enthalten.

Die stochastische Kraft  $\vec{f}_n$  wird hierbei als Gauss-verteilt mit nachfolgenden Mittelwerten angenommen:

$$\begin{aligned}\langle \vec{f}_n(t) \rangle &= 0 \\ \langle f_{n\alpha}(t) f_{m\beta}(t') \rangle &= 2\xi k_B T \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t')\end{aligned}\quad (4.68)$$

Das System aus gekoppelten Differentialgleichungen lässt sich mittels Fouriertransformation<sup>22</sup> umschreiben zu:

$$\xi_p \frac{\partial \vec{X}_p}{\partial t} = -k_p \vec{X}_p + \vec{f}_p \quad (4.69)$$

mit

$$\xi_0 = N_R \xi, \quad \xi_p = 2N_R \xi \quad (4.70)$$

$$k_p = \frac{2\pi^2 p^2 k}{N_R} = \frac{6\pi^2 k_B T}{N_R b^2} p^2 \quad (4.71)$$

und

$$\langle f_{p\alpha} \rangle = 0, \quad \langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t') \rangle = 2\delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \xi_p k_B T \delta(t - t') \quad (4.72)$$

Die sogenannten *Normalkoordinaten*  $\vec{X}_p$  gehen dabei aus den *Ortskoordinaten*  $\vec{R}_n$  mittels nachfolgender Transformationsvorschrift [178] hervor:

$$\vec{X}_p \equiv \frac{1}{N_R} \sum_{n=0}^{N_R-1} \vec{R}_n(t) \cos\left(\frac{(n + \frac{1}{2})p\pi}{N_R}\right), \quad (p = 0, 1, 2, \dots, N_R - 1) \quad (4.73)$$

Während im Ortsraum die Dynamik der Ortskoordinaten nach Gl. (4.66) gekoppelt ist, entkoppelt gemäß Gl. (4.69) im Normalraum die Dynamik der Normalkoordinaten. Im Fall  $p = 0$  ergibt sich aus Gl. (4.73) unmittelbar die Schwerpunktsbewegung:

$$\vec{X}_0 = \frac{1}{N_R} \sum_{n=0}^{N_R-1} \vec{R}_n(t) \quad (4.74)$$

Für  $p > 0$  werden ausschließlich Bewegungen innerhalb der Kette beschrieben. Dies lässt sich durch die Formulierung<sup>23</sup> von Gl. (4.73) in Schwerpunktskoordinaten sofort erkennen:

$$\vec{X}_p = \frac{1}{N_R} \sum_{n=0}^{N_R-1} [\vec{R}_n(t) - \vec{R}_{cm}(t)] \cos\left(\frac{(n + \frac{1}{2})p\pi}{N_R}\right), \quad (p = 0, 1, 2, \dots, N_R - 1) \quad (4.75)$$

Für die Korrelationsfunktion [176, 179, 180] der *Normalkoordinaten*, welche oft auch *Rousemoden* genannt werden, ergibt sich ein zeitlich exponentiell abklingendes Verhalten:

$$X_{pq}(t) \equiv \langle \vec{X}_p(t) \vec{X}_q(0) \rangle = \delta_{pq} \cdot \frac{b^2}{8N_R} \left[ \frac{1}{\sin\left(\frac{\pi p}{2N_R}\right)} \right]^2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right), \quad (p > 0) \quad (4.76)$$

<sup>22</sup> Eine mathematisch strikte Herleitung der Fouriertransformation in Normalkoordinaten ist, für den Fall des kontinuierlichen Rousemodells unendlicher Kettenlänge, ausgehend von der Forderung einer allgemeinen linearen Abbildung  $\vec{X}_p(t) = \int_0^N dn \phi_{pn} \vec{R}_n(t)$  beispielsweise in *The Theory of Polymer Dynamics* [157] (Anhang: 4.2) nachzulesen.

<sup>23</sup> Unter Ausnutzung der Symmetrie der Kosinus-Funktion  $\cos(\alpha) = -\cos(\pi - \alpha)$  erkennt man sofort:

$$\frac{1}{N_R} \sum_{n=0}^{N_R-1} \cos\left(\frac{(n + \frac{1}{2})p\pi}{N_R}\right) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } p \neq 0 \\ 1 & \text{wenn } p = 0 \end{cases}$$

Somit lässt sich Gl. (4.73) erweitern zu

$$\vec{X}_p = \frac{1}{N_R} \sum_{n=0}^{N_R-1} \vec{R}_n(t) \cos\left(\frac{(n + \frac{1}{2})p\pi}{N_R}\right) = \frac{1}{N_R} \sum_{n=0}^{N_R-1} \vec{R}_n(t) \cos\left(\frac{(n + \frac{1}{2})p\pi}{N_R}\right) - \frac{1}{N_R} \sum_{n=0}^{N_R-1} \vec{R}_{cm}(t) \cos\left(\frac{(n + \frac{1}{2})p\pi}{N_R}\right)$$

und zusammenfassen zu Gl. (4.75).

mit

$$\tau_p = \frac{\xi b^2}{12k_B T} \cdot \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{p}{N_R}\right)} \quad (4.77)$$

Die Zeitkonstante  $\tau_1 \equiv \tau_R$  für den Fall  $p = 1$  ergibt sich folglich zu:

$$\tau_R = \frac{\xi b^2}{12k_B T} \cdot \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{1}{N_R}\right)} \quad (4.78)$$

Die sogenannte *Rousezeit*  $\tau_R$  ist ein Maß für die terminale Relaxationszeit einer Polymerkette, da sie die Dekorrelation der terminalen Mode ( $p = 1$ ) und somit der größten Struktur des Polymers beschreibt. Es gilt zu berücksichtigen, dass dieses Verhalten — wie eingangs besprochen — nur für unverschlaufte Polymere gültig ist, s. Kap. 4.2.3.

Für lange Ketten lässt sich Gl. (4.76) für niedrige Rousemoden, d.h.  $p/N_R \ll 1$ , mittels Taylorentwicklung nähern zu:

$$X_{pq}(t) \approx \delta_{pq} \cdot \frac{1}{2\pi^2} \frac{N_R b^2}{p^2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right), \quad (p > 0) \quad (4.79)$$

Die Zeitkonstanten ergeben sich in diesem Grenzfall zu:

$$\tau_p \approx \frac{\xi b^2}{3\pi^2 k_B T p^2} \cdot N_R^2 \quad (4.80)$$

Somit folgt für die Rousezeit:

$$\tau_1 \approx \frac{\xi b^2}{3\pi^2 k_B T} \cdot N_R^2 \quad (4.81)$$

Durch Vergleich der beiden vorangegangenen Gleichungen ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Zeitkonstanten:

$$\tau_p \approx \frac{\tau_1}{p^2} \quad (4.82)$$

Während die Rousezeit  $\tau_R$  eine obere Grenze in Form der globalen Relaxation der Kette darstellt, bildet

$$\tau_{SR} = \frac{b^2 \xi}{3\pi^2 k_B T} \quad (4.83)$$

eine untere Grenze für Relaxationsprozesse auf lokalen Längenskalen.  $\tau_{SR}$  beschreibt die Segmentrelaxation der Rousebeads und geht für den Grenzfall langer Ketten, d.h.  $p = N_R$ , aus  $\tau_p$  hervor. Prozesse auf Zeitskalen  $t < \tau_{SR}$  bzw. Längenskalen  $r < b$  können im Rahmen des Rousemodells nicht beschrieben werden.

Durch Rücktransformation der Normalkoordinaten  $\vec{X}_p$  in Ortskoordinaten  $\vec{r}_n$  lassen sich Aussagen über die mittlere quadratische Verschiebung (mean squared displacement: MSD), sowie die Autokorrelationsfunktion des Rückgradvektors  $F_1(t)$  ableiten [181]. Das MSD  $g_{1,n}$  des  $n$ -ten Massenpunkts lässt sich durch Normalkoordinaten wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} g_{1,n}(t) &\equiv \langle (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(0))^2 \rangle = \langle (\vec{X}_0(t) - \vec{X}_0(0))^2 \rangle + 8 \sum_{p=1}^{N_R-1} [X_{pp}(t) - X_{pp}(0)] \cos^2\left(\frac{\pi p n}{N_R}\right) \\ &\equiv g_3(t) + g_{2,n}(t) \end{aligned} \quad (4.84)$$

Die Größen  $g_i(t)$  bezeichnen dabei folgende Verschiebungen<sup>24</sup> [182]:

- $g_1$  MSD

<sup>24</sup> Leider ist die Benennung der  $g_i$  nicht konsequent innerhalb der Literatur, so werden beispielsweise von Kremer & Grest [182] die hier angegebenen Definitionen propagiert, während von Baschnagel & Binder et al. [183] davon abweichende, die sich auf die Kettenmitte beziehenden Größen verstanden werden.

- $g_2$  MSD im Schwerpunktsystem
- $g_3$  MSD des Schwerpunkts

Der Index  $n$  zeigt an, dass es sich um die Verschiebung des  $n$ -ten Massenpunkts handelt, Sofern kein Index angegeben ist, bezieht sich  $g_i$  auf den Mittelwert über alle Kettenpositionen. Durch Mitteln von  $g_{1,n}$  über alle Positionen  $n$  ergibt sich die mittlere quadratische Verschiebung der Massenpunkte zu:

$$g_1(t) = \left\langle \left( \vec{X}_0(t) - \vec{X}_0(0) \right)^2 \right\rangle + 4 \sum_{p=1}^{N_R-1} [X_{pp}(t) - X_{pp}(0)] \quad (4.85)$$

$$\equiv g_3(t) + g_2(t)$$

Durch Substitution der Autokorrelationsfunktion  $X_{pp}(t)$  durch Gl. (4.79), ergeben sich im Grenzfall kurzer und langer Zeiten folgende Potenzgesetze [157, 181]:

$$g_1(t) = \begin{cases} 2\pi^{-\frac{3}{2}} b^2 \left( \frac{t}{\tau_{SR}} \right)^{\frac{1}{2}} & \text{wenn } \tau_{SR} \ll t \ll \tau_R \\ 6D_R t & \text{wenn } t \gg \tau_R \end{cases} \quad (4.86)$$

Hierbei bezeichnet  $D_R$  den Diffusionskoeffizienten im Rousemodell. Es gilt:

$$D_R = \frac{b^2}{3\pi^2 \tau_{SR} N_R} = \frac{k_B T}{\xi N_R} \quad (4.87)$$

Bei der Ableitung der Autokorrelationsfunktion  $F_1(t)$  des Rückgradvektors  $\vec{b}$  wird analog wie zuvor vorgegangen, zunächst wird  $\vec{b}_n(t)$  durch die Normalkoordinaten ausgedrückt:

$$\vec{b}_n(t) = -\frac{2\pi}{N_R} \sum_{p=1}^{N_R-1} p \vec{X}_p \sin \left( \frac{\pi p n}{N_R} \right) \quad (4.88)$$

Unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Rousemoden, vgl. Gl. (4.79), ergibt sich für die positionsaufgelöste Autokorrelationsfunktion folgender Ausdruck:

$$\langle \vec{b}_n(t) \cdot \vec{b}_n(0) \rangle = \frac{4\pi^2}{N_R^2} \sum_{p=1}^{N_R-1} p^2 X_{pp}(t) \sin^2 \left( \frac{\pi p n}{N_R} \right) \quad (4.89)$$

Durch Mittelung über alle Kettenpositionen folgt:

$$F_1(t) = \frac{2\pi^2}{N_R^2} \sum_{p=1}^{N_R-1} p^2 X_{pp}(t) \quad (4.90)$$

Hieraus lassen sich analog zu Gl. (4.86) durch Ersetzen von  $X_{pp}(t)$  mittels Gl. (4.79) folgende Potenzgesetze ableiten [181]:

$$F_1(t) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2} b^2 \left( \frac{\tau_{SR}}{t} \right)^{\frac{1}{2}} & \text{wenn } \tau_{SR} \ll t \ll \tau_R \\ \frac{b^2}{N_R} \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_R} \right\} & \text{wenn } t \gg \tau_R \end{cases} \quad (4.91)$$

Die mathematischen Ausführungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das Rousemodell bildet die komplizierte Bewegung von  $N_R$  miteinander verbundenen Konstituenten einer Kette, welche im Ortsraum gekoppelt sind und mathematisch durch ein System von  $N_R$  gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben werden, mittels Fouriertransformation entsprechend Gl. (4.73) auf sogenannte (Normal-)Moden im Normalraum ab. Die Dynamik der daraus resultierenden  $N_R$  Moden ist nicht gekoppelt und für die Autokorrelation  $X_{pp}(t)$  einer jeden Mode  $p$  ergibt sich nach Gl. (4.76) eine exponentiell mit der Zeit  $t$  zerfallende Korrelation. Die Zeitkonstante  $\tau_p$  dieses exponentiellen Zerfalls hängt dabei von

---

der Modenordnung  $p$  gemäß Gl. (4.82) quadratisch ab. Die im Normalraum durch die einzelnen Moden beschriebene Dynamik lässt sich unter der Annahme, dass durch die Mode der Ordnung  $p$  Dynamik von Strukturelementen der Größenordnung  $\approx N_R/p$  beschrieben wird auf den Ortsraum übertragen. Somit ergibt sich für  $p = 1$  Dynamik auf der Längenskala der gesamten Kette, wie sie beispielsweise auch durch den End-zu-End Vektor beschrieben werden kann, wohingegen für  $p = N_R - 1$  lokale Prozesse, wie beispielsweise Segmentreorientierung relevant sind.

Der Grundgedanke des Rousemodells besteht in der vereinheitlichten Behandlung jeglicher linearer Polymeren als Verknüpfung von Massenpunkten. Die zentrale Annahme besteht darin, dass die Dynamik hauptsächlich bestimmt wird durch die lokalen Wechselwirkungen entlang der Kette. Insofern stimmt das Rousemodell im Fall kleiner Moden bzw. großer Zeiten mit dem *Verdier-Stockmayer Modell* [184–189], welches auch unter dem Namen *local jump model* bekannt ist, überein<sup>25</sup>.

Wie bereits mehrfach angesprochen vernachlässigt das Rousemodell die bei langen Ketten auftretenden Verhakungen und ist somit in seiner Aussagekraft limitiert auf niedere Polymerisationsgrade. Es stellen sich somit folgende grundsätzliche Fragen: zum einen ist von Interesse wie sich im Bereich großen Kettenlängen der Übergang von den Vorhersagen des Rousemodells hin zu den des Röhren-Reptationsmodells 4.2.3 gestaltet. So wurde in der Literatur von einem sehr langsamen, d.h. über einen breiten Kettenlängenbereich ausgeschmierten, Übergang berichtet [190]. Weiterhin wird der Frage nachgegangen, ob das Rousemodell nicht nur im hochmolekularen Bereich, sondern auch für sehr kurze Ketten falsche Vorhersagen liefert, d.h. existiert eine Mindestlänge<sup>26</sup>, ab der das Rousemodell gültig ist? Zum anderen stellt sich die Frage, inwieweit die Vorhersagen des Rousemodells im relevanten, d.h. unverschlaufenen Kettenlängenbereich gültig sind. Hierzu werden in Kap. 5.1.3.2 statische Eigenschaften, wie beispielweise die Orthogonalitätsrelation und die Amplitude der Rousemoden überprüft und älteren Untersuchungen [183] gegenübergestellt. Ebenso werden in den Kapiteln 5.1.3.3 und 5.1.3.4 dynamische Größen des Rousemodells inspiziert. Konkret wird die Form des Korrelationsabfalls der Moden analysiert, um so bereits bekannte Abweichungen [183] vom vorhergesagten linear exponentiellen Zerfall, s. Gl. (4.76), zu erfassen und durch ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Skalierungsverfahren quantitativ zu beschreiben, s. Gl. (5.53). Anknüpfend an diese Betrachtungen werden auch die durch Gl. (4.77) definierten Zeitkonstanten inspiziert und mit der Theorie verglichen, was schließlich in der Frage mündet, wie realistisch die Wechselwirkung verschiedener Polymerketten durch nur einen konstanten Parameter, den sogenannten Reibungskoeffizienten, beschrieben werden kann. Die Betrachtungen hinsichtlich der mittleren quadratischen Verschiebung, des Diffusionskoeffizienten und der Orientierungsautokorrelationsfunktion, welche in Kap. 5.1.3.4 durchgeführt werden, zeigen die Verknüpfung zwischen Glas-, Rouse-, und Reptationsdynamik. Die dort beobachteten Abweichungen werden im Zusammenhang mit Literaturdaten [3, 190–193] diskutiert.

Das Rousemodell liefert für die Dynamik in unverschlaufenen Polymerschmelzen semi-quantitativ richtige Voraussagen, wohingegen es im Fall verdünnter Polymerlösungen zu signifikanten Abweichungen kommt. Diese liegen in der Vernachlässigung hydrodynamischer Wechselwirkungen durch die spezielle Wahl des Mobilitätstensors in Gl. (4.62) begründet. Werden auch die Nicht-Diagonalelemente des Mobilitätstensors betrachtet, so führt dies zu einer nichtlinearen Langevin Gleichung, deren Lösung im Rahmen des sogenannten *Zimm Modells* [194] näherungsweise erstmalig berechnet werden konnte. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich Polymerschmelzen untersucht wurden, sind die Ergebnisse des Rousemodells für die Beschreibung der Dynamik angemessen. Für eine ausführliche Darstellung des Zimm Modells, sowie einen direkten Vergleich zwischen Rouse- und Zimmmodell [195, 196], sei auf die Literatur verwiesen [194, 197–203]. Weiterhin ergeben sich im Fall sehr langer Polymerketten signifikante Abweichungen zu dem soweit vorausgesagten Verhalten. In diesem Fall führen Verschlaufungen und die damit einhergehende Ausbildung von beschränkten Geometrien zu *Reptation*, die im Rahmen des sogenannten *Röhren-Reptationsmodells* in Kap. 4.2.3 diskutiert werden.

---

#### 4.2.2.1 Persistenzeffekte im Rousemodell

---

Bei der Ableitung des Rousemodells wurde das Polymer als Verknüpfung statistisch unabhängiger Massenpunkte dargestellt, d.h. Effekte bezüglich Volumenausschluss sowie Persistenzeffekte aufgrund chemischer Bindung mit begrenzter Flexibilität wurden vernachlässigt bzw. durch die Wahl entsprechender *Kuhn-Segmente* [155] unterdrückt. Um Per-

---

<sup>25</sup> Eine Einführung in das *Verdier-Stockmayer Modell*, sowie ein Vergleich des selbigen mit dem Rousemodell, findet sich unter anderem in *The Theory of Polymer Dynamics* [157] (Anhang: 4.1).

<sup>26</sup> Die Forderung einer Mindestlänge folgt unmittelbar aus der mathematischen Basis des Rousemodells, welche durch eine Langevin-Gleichung gegeben ist. Dieser liegt eine Trennung der Zeitskalen zugrunde, so wird vorausgesetzt, dass die zu beobachtende Polymerdynamik deutlich langsamer ist, als die der äußeren Zufallskraft. Inwieweit dieser Sachverhalt im Fall kleinster Kettenlängen, angrenzend an einfache Flüssigkeiten gegeben ist, bleibt zu prüfen.

sistenzeffekte zu berücksichtigen ist die bisher betrachtete *frei verbundene Kette* [155–157] durch eine *frei rotierende Kette* [155–157] zu ersetzen. Im Rahmen der frei rotierenden Kette sind die Massenpunkte, wie bereits in Kap. 4.2.1 dargestellt, durch Bindungen konstanter Länge über einen zeitlich unveränderlichen Bindungswinkel verknüpft und jede Bindung kann um die Achse der vorangegangenen Bindung ohne Energieaufwand gedreht werden. Für die statische Autokorrelation der Rousemoden ergibt sich demnach:

$$X_{pp}(0) = \langle \vec{X}_p^2(0) \rangle = \frac{1}{N_R^2} \sum_{n,m=0}^{N_R-1} \langle \vec{R}_n(0) \cdot \vec{R}_m(0) \rangle \cos \frac{(n + \frac{1}{2}) p \pi}{N_R} \cos \frac{(m + \frac{1}{2}) p \pi}{N_R} \quad (4.92)$$

Aus Kapitel (4.2.1) ist bekannt:

$$\langle \vec{R}_n \cdot \vec{R}_m \rangle = \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{m-2} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = l^2 \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{m-2} (-\langle \cos \phi \rangle)^{|i-j|} \quad (4.93)$$

Unter Verwendung der Abkürzung  $\alpha = \langle \cos \phi \rangle$ , wobei  $\phi$  den Öffnungswinkel zwischen zwei benachbarten Bindungen beschreibt, ergibt sich [183]:

$$\sum_{n,m=1}^{N_R-1} \cos \frac{(n + \frac{1}{2}) p \pi}{N_R} \cos \frac{(m + \frac{1}{2}) p \pi}{N_R} \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{m-2} (-\alpha)^{|i-j|} = \sum_{n=1}^{N_R-1} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{m=i}^{N_R-1} \left\{ \cos \frac{(n + \frac{1}{2}) p \pi}{N_R} \cos \frac{(m + \frac{1}{2}) p \pi}{N_R} \cdot \left[ \frac{(-\alpha)^{m-i+1} - 1}{(-\alpha) - 1} + \frac{(-\alpha)^{n-i+1} - 1}{(-\alpha) - 1} - 1 \right] \right\} \quad (4.94)$$

Somit folgt<sup>27</sup> aus Gl. (4.92) unter Verwendung von Gl. (4.93) und Gl. (4.94) für die statische Autokorrelation der Rousemoden:

$$X_{pp}(0) = \langle \vec{X}_p^2(0) \rangle = \frac{R_e^2}{8N_R(N_R - 1)} \left\{ \left[ \frac{1}{\sin \left( \frac{\pi p}{2 N_R} \right)} \right]^2 + \frac{4\alpha}{1 + 2\alpha \cos \left( \pi \frac{p}{N_R} \right) + \alpha^2} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{N_R} \frac{2\alpha(1 + \alpha)}{1 - \alpha} \frac{1 - (-1)^p (-\alpha)^{N_R}}{1 + 2\alpha \cos \left( \pi \frac{p}{N_R} \right) + \alpha^2} \frac{\sin \left( \pi \frac{p}{N_R} \right)}{\tan \left( \pi \frac{p}{2 N_R} \right)} \right] \right\} \quad (4.95)$$

Hierbei ist  $R_e^2$  der mittlere quadratische End-zu-End Abstand (vgl. Kap. 4.2.1).

Ähnliche Modelle zur Beschreibung von Persistenzeffekten finden sich in der Literatur [177, 204–206]. So wurden beispielsweise *Biegemoden* [207] zur Beschreibung der Kettensteifigkeit auf lokalen Skalen vorgeschlagen [208–210] und ein Übergang von Rouseverhalten hin zu Biegeverhalten mit zunehmender Modenordnung  $p$  diskutiert [205].

#### 4.2.2.2 Das Volumenausschlussprinzip im Rousemodell

Im Rahmen des bisher diskutierten Rousemodells wird die Dynamik stets anhand einer sogenannten Phantom-Kette, d.h. einer Kette der es möglich ist sich selbst zu durchdringen, behandelt. Dieser Sachverhalt entspricht zwar offensichtlich nicht der physikalischen Realität, erlaubt jedoch eine vollständig analytische Behandlung des Problems. Aufgrund des Selbstausschlusses<sup>28</sup> beschreibt die Struktur einer realen Kette einen sogenannten *self-avoiding random walk* [158–161]. Dies führt zu langreichweitigen Korrelationen welche die Linearität der Rousegleichungen zerstören und somit die Ableitung eines geschlossenen analytischen Ausdrucks für die Korrelation der Rousemoden unmöglich machen [211]. Für den Grenzfall langer Ketten konnte anhand von Simulationen an Gittermodellen folgender Zusammenhang gezeigt werden [211]

$$\langle \vec{X}_p(t) \cdot \vec{X}_q(0) \rangle \approx \delta_{pq} \cdot A_1 \frac{N^{2\nu}}{p^{1+2\nu}} \exp \left[ -A_2 \frac{p^{1+2\nu}}{N^{1+2\nu}} t \right] \quad (4.96)$$

<sup>27</sup> Gl. (4.95) gilt nur, sofern  $|\alpha| < 1$  d.h. im Mittel gibt es Persistenzeffekte ( $\phi \neq 180^\circ$ ) und es gilt das Volumenausschlussprinzip ( $\phi \neq 0^\circ$ ).

<sup>28</sup> Die Selbstausschließung ist eine Folge der Pauli-Abstoßung verursacht durch die Wechselwirkung der Elektronenorbitale.

wobei  $\nu \approx 0.588$  der Flory-Exponent [212–214] und  $A_1$  sowie  $A_2$  Konstanten sind. Es zeigt sich, dass die Normalmoden im Fall von Volumenausschluss nicht mehr orthogonal zueinander sind [211], jedoch ist die normierte Kreuzkorrelation

$$X_{pq}^{norm}(0) \equiv \frac{X_{pq}(0)}{\sqrt{X_{pp}(0) \cdot X_{qq}(0)}} \quad (4.97)$$

um mehrere Größenordnungen kleiner als die normierte Autokorrelation  $X_{pp}^{norm}(0) = 1$ . Somit sind die Normalmoden zumindest näherungsweise noch nahezu statistisch unabhängig voneinander [183, 211, 215]. Die Beschreibung der Dynamik realer Polymere durch Einbindung von Volumenausschlusseffekten in das Rousemodell ist Gegenstand aktueller Forschung.

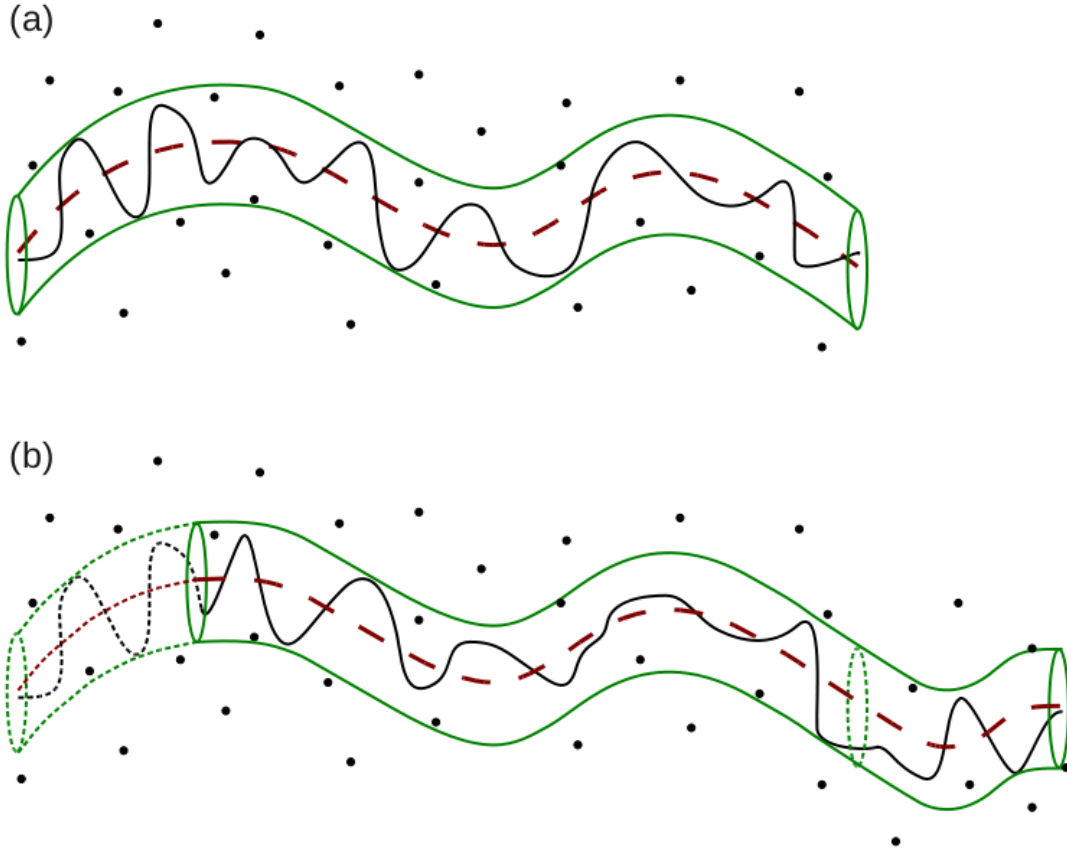
### 4.2.3 Röhren-Reptationsmodell

Es zeigt sich, dass das in Kap. 4.2.2 dargestellte Rousemodell die Beschreibung von Polymerketten nur bis zu einer gewissen Kettenlänge ermöglicht, welche für flexible Polymere typischerweise im Bereich von  $\approx 40 - 60$  Kuhnsegmenten liegt [157, 181, 216–219]. Für längere Ketten zeigen sich zunehmend signifikante Abweichungen in dynamischen Größen, wie beispielsweise ein geringerer Diffusionskoeffizient als vorhergesagt. Nachfolgend werden die wesentlichen Ideen hinter dem von de Gennes erdachten *Reptationsmodell* [172], welches Aussagen über die Dynamik sehr langer Ketten ermöglicht, kurz dargestellt. Hierbei wird das von Edwards eingeführte Röhrenkonzept [220] erläutert, welches von Doi & Edwards [157, 173] weiter zum sogenannten *Röhren-Reptationsmodell* (*tube-reptation model*) ausgebaut wurde. Diese ermöglicht eine generalisierte Beschreibung von Polymeren kurzer (Rouse) sowie langer (Rouse + Reptation) Kettenlänge. Da im Nachfolgenden lediglich die zur Analyse der Daten notwendigen Observablen diskutiert werden, sei für eine allgemeine und mathematisch ausführlichere Darstellung des Themas auf die Literatur verwiesen [157].

Ein in vielerlei Hinsicht sehr guter Vergleich einer Polymerschmelze ist durch ausreichend gekochte Spaghetti gegeben. Hierbei beobachtet man sehr leicht, dass es möglich ist sehr viele Spaghetti mit einer Gabel anzuheben, obwohl eine Großzahl selbiger nicht in direktem Kontakt mit der Gabel sind. Dies liegt an einer Vielzahl von *Verschlaufungen* (*entanglements*), welche zu einer hohen Korrelation der individuellen Kettenbewegungen führen. Durch Übertragung dieser alltäglichen Erfahrung auf die Problematik der Dynamik polymerer Ketten, lässt sich folgendes in Abb. 4.3 dargestellte mikroskopische Bild ableiten. In (a) ist die Momentaufnahme einer willkürlich aus einer Schmelze herausgegriffenen Polymerkette dargestellt. Es sei an dieser Stelle deutlich hervorgehoben, dass die Struktur, wie in Kap. 4.2.1 diskutiert einem Zufallsweg entspricht, d.h. der eines Gauss'schen Knäuels genügt. Abb. 4.3 zeigt somit eine geeignete Projektion des 3-dimensionalen Zufallswegs auf die Papierebene. Die betrachtete Kette ist durch die anderen Polymere der Schmelze umgeben, welche diese einhüllen und teilweise Verschlaufungen mit dieser ausbilden. Die Querschnittsfläche der umgebenden Polymere ist durch schwarze Punkte eingezeichnet. Aufgrund der Kettenkonnektivität und des Volumenausschlussprinzips stellen diese Hindernisse für die Bewegung der markierten Kette dar. De Gennes betrachtete diese Hindernisse als ortsfest, wodurch die Bewegung der Kette in einer amorphen statischen Matrix stattfindet. Wie in Abb. 4.3 leicht zu erkennen, sind die Freiheitsgrade der betrachteten Kette stark eingeschränkt, so dass diese im wesentlichen nur kleine Fluktuationen senkrecht zu ihrer Kontur durchführen kann. Diese Fluktuationen erfolgen um eine mittlere Lage, den sogenannten *primitiven Pfad* (engl. *primitive path*), welcher als rote gestrichelte Linie dargestellt ist. Die mittlere Amplitude der transversalen Bewegungen zum primitiven Pfad korrespondiert zu dem mittleren Abstand zwischen dem primitivem Pfad und den statischen Hindernissen. Hierdurch lässt sich für die betrachtete Kette ein für Umlagerungsprozesse zugänglicher Bereich definieren, welcher achsensymmetrisch zum primitiven Pfad verläuft und durch eine *Röhre* (*tube*) mit dem Durchmesser  $d_T$  charakterisiert wird. In dem in Abb. 4.3 gezeigten Beispiel ist die sich ergebende Röhre grün eingezeichnet. Da Bewegungen transversal zum primitiven Pfad auf die Röhrengometrie beschränkt sind und somit nur eine teilweise Relaxation der Kette ermöglichen, sind für vollständige Kettenrelaxation longitudinale Bewegungen d.h. entlang des primitiven Pfades nötig. Diese führen zum Verlassen eines Röhrenabschnitts, welcher daraufhin zerfällt, sowie zur Bildung eines neuen Röhrenabschnitts. Die Zeitentwicklung ist durch die 2 Momentaufnahmen in (a) und (b) dargestellt. Nach einer gewissen Zeit hat sich die betrachtete Kette etwas nach rechts entlang des primitiven Pfades verschoben, wobei durch die Diffusion des rechten Kettenendes die Röhre erweitert wurde, während selbige am linken Ende zerfallen ist. Diese Form der Bewegung zeigt Ähnlichkeiten zur Fortbewegungsart von Schlangen, welche sich auch durch Kriechen auszeichnet, dementsprechend wird in diesem Zusammenhang oft von *Reptation* (aus dem Lateinischen reptare : kriechen) gesprochen.

Im Röhren-Reptationsmodells von Doi & Edwards [157] wird angenommen, dass die intrinsischen Eigenschaften der Polymerkette durch die Kettenlänge  $N_R$ , die Bindungslänge  $b$  und den Reibungskoeffizienten  $\xi$  im Rahmen des Rousemodells gegeben sind. Weiterhin werden die Hindernisse als unendlich dünn betrachtet, d.h. selbige wirken sich nicht





**Abbildung 4.3:** Reptationsbewegung einer langen Kette (schwarze Linie) in einem Netzwerk aus festgehaltenen Hindernissen (schwarze Punkte). Die Bewegung der Kette findet entlang des primitiven Pfads (rot) innerhalb der Röhre (grün) statt. In der Zeit zwischen Zustand (a) und (b) ist die Kette teilweise in einen neuen Röhrenabschnitt diffundiert, der dadurch frei gewordene Abschnitt der alten Röhre ist gestrichelt dargestellt.

auf die Struktur, sondern nur auf die Dynamik in Form topologischer Randbedingungen aus. Darauf aufbauend lässt sich folgende Gleichung für die Dynamik der primitiven Kette formulieren:

$$\vec{R}(s, t + \Delta t) = \vec{R}(s + \Delta\zeta(t), t) \quad (4.98)$$

Hierbei  $\vec{R}(s, t)$  der Ortsvektor des primitiven Kettensegments  $s$  zur Zeit  $t$  und  $\Delta\zeta(t)$  die von der primitiven Kette in der Zeitspanne  $\Delta t$  zurückgelegte Distanz. Gl. (4.98) besagt, dass durch Verschiebungen  $\Delta\zeta(t)$  der primitiven Ketten entlang ihrer Kontur, das Kettensegment  $s$  nach der Zeit  $\Delta t$  den Platz des Segments  $s + \Delta\zeta$  eingenommen hat, d.h. es liegt Reptationsdynamik zugrunde. Die Verschiebung  $\Delta\zeta$  ist hierbei zufallsverteilt und durch eine Gaussverteilung

$$\Psi(\Delta\zeta) = (4\pi D_R \Delta t)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta\zeta^2}{4D_R \Delta t}\right) \quad (4.99)$$

mit folgenden Momenten gegeben

$$\langle \Delta\zeta(t) \rangle = 0, \quad \langle \Delta\zeta(t)^2 \rangle = 2D_R \Delta t \quad (4.100)$$

Abhängig von der Kettenlänge lassen sich für die mittlere quadratische Verschiebung (MSD) der Kettensegmente  $g_1(t)$ , sowie für die Orientierungsautokorrelationsfunktion (OCF) des Rückgratvektors  $F_2(t)$  entsprechend dem zweiten Legendre Polynom, bis zu 5 charakteristische Zeitverläufe identifizieren, welche in der Literatur als Regime 0 - IV bezeichnet werden. In Abb. 4.4 ist die Zeitabhängigkeit dieser beiden dynamischen Variablen schematisch für 3 verschiedene Kettenlängen dargestellt [3, 172, 181, 190, 221, 222].

**Regime 0** ( $t \leq \tau_{SR}$ ) beschreibt die Glasdynamik auf kurzen Zeiten, welche ein generelles Phänomen unterkühlter Flüssigkeiten ist und keinen inhärenten Polymereffekt darstellt. Aufgrund dessen ist dieser Zeitbereich für gewöhnlich nicht Bestandteil von Theorien zur Polymerdynamik. Die Glasdynamik zeigt sich im MSD zunächst durch einen Anstieg von selbigem  $\propto t^2$ , korrespondierend einer freien, d.h. gleichförmigen Bewegung. In direktem Anschluss an diesen *ballistischen Bereich* findet sich ein Plateau im MSD, welches auf den sogenannten *Käfigeffekt* zurückzuführen ist, d.h. ein Teilchen spürt nun den Einfluss seiner Nachbarschaft und kann sich nicht länger ungestört bewegen. Der durch die benachbarten Teilchen erzeugte Käfig wird im Mittel in der Segmentrelaxationszeit  $\tau_{SR}$  verlassen, welche damit eine obere Schranke für den Bereich der Glasdynamik darstellt. In der OCF zeigt sich die Glasdynamik durch einen zweistufigen Korrelationszerfall, wobei der erste ein exponentieller Abfall innerhalb des ballistischen Bereichs auf ein ausgedehntes, dem Käfigeffekt geschuldetes Plateau ist. Das Verlassen des Käfigs führt schließlich zu einem zweiten Abfall der Korrelation, welche sich für gewöhnlich durch eine gestreckt exponentielle Funktion beschreiben lässt

$$F_2(t) \propto \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (4.101)$$

**Regime I** ( $\tau_{SR} \ll t \ll \tau_e$ ) stellt ungestörte Rousedynamik, entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4.2.2 dar. Sobald der Käfig nach einer mittleren Zeit  $\tau_{SR}$  verlassen wurde, ergibt sich für *einfache Flüssigkeiten*, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie eine Kettenlänge deutlich unterhalb der eines Rousebeads aufweisen, mit  $g_1(t) \propto t^1$  der direkte Übergang zu diffusivem Verhalten. Dies geht mit einem exponentiellen Korrelationszerfall in der OCF einher. Im Gegensatz dazu tritt für Ketten ausreichender Länge aufgrund der Konnektivität das bereits durch Gl. (4.86) und Gl. (4.91) abgeleitete Verhalten für  $g_1(t)$  sowie  $F_1(t)$  auf. Die Kette kann sich auf der angegebenen Zeitskala isotrop im Raum bewegen, Beschränkungen in Form einer fiktiven Röhre aufgrund von Verschläufungen kommen erst dann zum Tragen, wenn die im Mittel zurückgelegte Distanz dem Röhrendurchmesser entspricht. Die korrespondierende Zeitkonstante  $\tau_e$  wird *Verschlaufungszeit* (*entanglement time*) genannt. Auf Grundlage von  $F_2(t) \propto F_1(t)^2$  ergeben sich somit [3, 181] folgende Potenzgesetze für das MSD und die OCF innerhalb von Regime I:

$$g_1(t) \propto t^{\frac{1}{2}} \quad (4.102)$$

$$F_2(t) \propto t^{-1} \quad (4.103)$$

In **Regime II** ( $\tau_e \ll t \ll \tau_R$ ) führen die Zwangsbedingungen, welche die Bewegung der einzelnen Kettensegmente in eine Röhrengometrie zwingen, zu einer anisotropen Dynamik. Diese Beschränkung führt dazu, dass die Rousedynamik nur in einer Umgebung nahe um den primitiven Pfad stattfinden kann, woraus sich folgende Potenzgesetze ableiten lassen [172]:

$$g_1(t) \propto t^{\frac{1}{4}} \quad (4.104)$$

$$F_2(t) \propto t^{-\frac{1}{4}} \quad (4.105)$$

Sofern die Ketten zu kurz sind, um Verschläufungen auszubilden, findet nach  $\tau_R$  freie Diffusion statt und folglich zerfällt die OCF exponentiell und das MSD steigt  $\propto t^1$  an.

**Regime III** ( $\tau_R \ll t \ll \tau_d$ ) beschreibt reine Reptationsdynamik, in welcher die Kette in ihrer Gesamtheit entlang des primitiven Pfads diffundiert. Die Kettenkonfiguration ist dabei aufgrund von  $t \gg \tau_R$  innerhalb der Röhre bereits relaxiert. Die Zufallsbewegung entlang der krummlinigen Koordinaten des primitiven Pfads ist  $\propto t^1$  und aufgrund der Gauss'schen Statistik des primitiven Pfads  $\propto t^{\frac{1}{2}}$  in kartesischen Koordinaten. Da sich in angegebenem Zeitbereich die Kette als Ganzes bewegt, ist die mittlere quadratische Verschiebung entlang der Kontur invers proportional zur Kettenmasse bzw. -länge und damit im euklidischen Raum  $\propto N_R^{-\frac{1}{2}}$ . Folglich gilt für die Dynamik in Regime III:

$$g_1(t) \propto N_R^{-\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (4.106)$$

$$F_2(t) \propto N_R^{\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \quad (4.107)$$

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Orientierungsautokorrelationsfunktion  $F_2(t)$  in den Regimen II und III in direkter Verbindung mit der mittleren quadratischen Verschiebung steht, welche wiederum proportional ist zur Überlebenswahrscheinlichkeit der Röhre. Es gilt [3, 181, 223]:

$$F_2(t) \propto \frac{1}{g_1(t)} \quad (4.108)$$

In **Regime IV** ( $\tau_d \ll t$ ) hat die im vorherigen Regime beschriebene Diffusion der Kette entlang des primitiven Pfads schließlich nach der sogenannten *Entkopplungszeit* (engl. *disengagement time*)  $\tau_d$  zum Verlassen der ursprünglichen Röhre geführt. Fortan bewegt sich die Kette demzufolge durch freie Diffusion, d.h. für MSD und OCF gelten folgende Beziehungen:

$$g_1(t) \propto N_R^{-2} t^1 \quad (4.109)$$

$$F_2(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (4.110)$$

Durch Ball et al. [223] wurde gezeigt, dass sich der Korrelationszerfall in Regime III und IV durch eine einzige Funktion folgender Gestalt beschreiben lässt:

$$F_2(t) \propto \sum_{p \text{ ungerade}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(\frac{-p^2 t}{\tau_d}\right) \quad (4.111)$$

wobei die Summe über alle Rousemoden ungerade Ordnung läuft. Die verschiedenen Bereiche polymertypischer Dynamik sind in Tabelle 4.1 zur Übersicht aufgelistet.

Regime	Zeitbereich	$g_1(t)$	$g_3(t)$	$F_2(t)$
0 (Glasdynamik)	$(t \leq \tau_{SR})$			$\propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{SR}}\right)$
I (Rouse, ungestört)	$(\tau_{SR} \ll t \ll \tau_e)$	$\propto t^{\frac{1}{2}}$	$\propto N_R^{-1} t^1$	$\propto t^{-1}$
II (Rouse, eingezwängt)	$(\tau_e \ll t \ll \tau_R)$	$\propto t^{\frac{1}{4}}$	$\propto N_R^{-1} t^{\frac{1}{2}}$	$\propto t^{-\frac{1}{4}}$
III (Reptation)	$(\tau_R \ll t \ll \tau_d)$	$\propto N_R^{-\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$	$\propto N_R^{-1} t^{\frac{1}{2}}$	$\propto N_R^{\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}}$
IV (Diffusion)	$(\tau_d \ll t)$	$\propto N_R^{-2} t^1$	$\propto N_R^{-2} t^1$	$\propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right)$

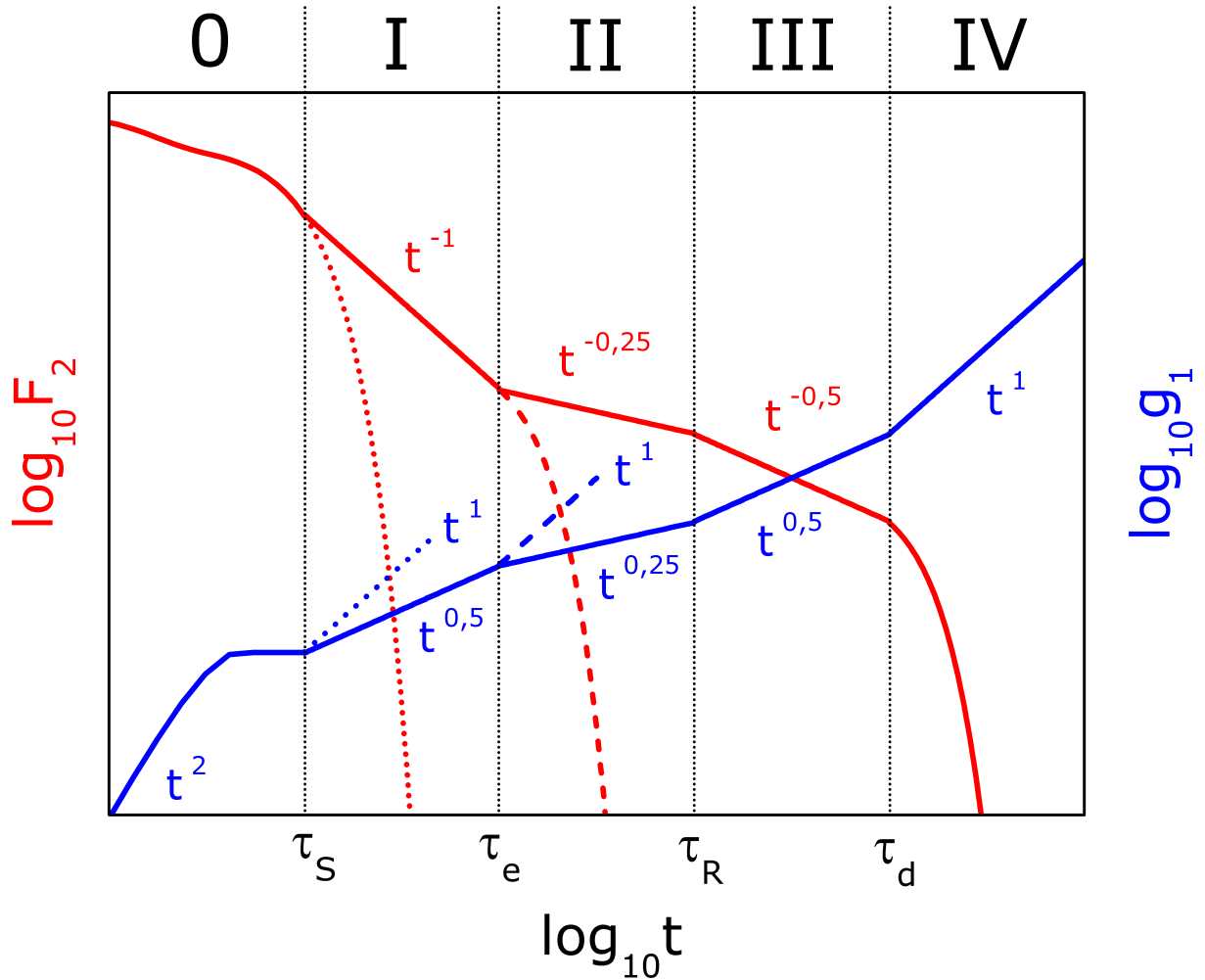
**Tabelle 4.1:** Durch das Röhren-Reptationsmodell [157] vorhergesagte Regime polymertypischer Dynamik.

Der Übergang von einem unverschlaufenen Polymersystem zu einem System mit Verschlaufungen zeigt sich im Rahmen des Röhren-Reptationsmodell [157] auch durch ein geändertes Diffusionsverhalten. So gilt für kurze Polymere mit einer Kettenlänge unterhalb der *Verschlaufungslänge* (engl. *entanglement length*)  $N_{R,e}$  der aus dem Rousemodell in Gl. (4.87) abgeleitete Diffusionskoeffizient  $D_R \propto \frac{1}{N_R}$ . Dahingegen folgt für Ketten mit einer Länge  $N_R > N_{R,e}$  aufgrund der Verschlaufungen für den Diffusionskoeffizienten [157]:

$$D_e = \frac{k_B T N_{R,e}}{3 \xi N_R^2} \quad (4.112)$$

Verschlaufungen führen somit zu einem Übergang der Kettenlängenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von  $D \propto \frac{1}{N}$  zu  $D \propto \frac{1}{N^2}$ .

Das Auftreten von Verschlaufungen und das damit verbundene Einsetzen von Reptation zeigt sich nicht nur in den direkt im Ortsraum beobachtbaren Observablen, sondern findet auch Eingang in die Dynamik der Normalmoden sowie



**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung von Orientierungsautokorrelationsfunktion  $F_2(t)$  und mittlerer quadratischer Verschiebung der Kettensegmente  $g_1(t)$  als Funktion der Zeit zur Verdeutlichung der typischen Regime. Die durchgezogenen Linien stellen den Verlauf verschlaufter Polymerketten dar. Im Fall unverschlaufter Polymere tritt keine Reptationsbewegung auf, entsprechend findet in Regime II freie Diffusion statt und die Korrelation zerfällt exponentiell (s. gestrichelte Linien). Einfache Flüssigkeiten bewegen sich bereits nach dem Verlassen des Käfigs frei (s. gepunktete Linien).

deren Autokorrelation. So zeigt die Zeitkonstante  $\tau_p$ , welche die Autokorrelation  $X_{pp}$  charakterisiert, abhängig von der Kettenlänge folgendes Verhalten [224]:

$$\begin{aligned} \tau_p &\propto \left(\frac{N_R}{p}\right)^2 \quad (N_R < N_{R,e}) \\ \tau_p &\propto \left(\frac{N_R}{p}\right)^3 \quad (N_R > N_{R,e}) \end{aligned} \quad (4.113)$$

Insbesondere äußert sich das Einsetzen von Reptation in der Rousezeit  $\tau_R = \tau_1$  somit durch einen Übergang von  $\tau_R \propto N_R^2$  zu  $\tau_R \propto N_R^3$ .

Die in Tab. 4.1 aufgeführten Potenzgesetze für  $F_2(t)$  zeigen an, dass einige Bindungen ihre ursprüngliche Orientierung nur sehr langsam verlieren. Die Größe  $Y(t, n)$  stellt die normierte Projektion des Bindungsvektors an der Kettenposition  $n$  auf alle anderen Bindungsvektoren zur Zeit  $t$  dar.  $Y(t, n)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass die durch  $\vec{b}_n(t=0)$

vorgegebene Orientierung zur Zeit  $t$  noch in der Kette vorhanden ist. Es lässt sich durch die gemäß Gl. (4.114) definierte Observable somit die Speicherung einer Orientierung innerhalb der Kette orts- und zeitaufgelöst erfassen.

$$Y(t, n) = \frac{\sum_{m=1}^{N_R-1} \langle \vec{b}_m(t) \cdot \vec{b}_n(0) \rangle}{\sum_{m=1}^{N_R-1} \langle \vec{b}_m(0) \cdot \vec{b}_n(0) \rangle} \quad (4.114)$$

Der Verlauf von  $Y(t, n)$  lässt sich im Rahmen des Rousemodells berechnen und durch Gl. (4.115) angeben, welche sich für den Fall  $p/N_R \ll 1$  zu Gl. (4.116) nähern lässt [157, 178]. Im Vergleich dazu ist  $Y(t, n)$  unter Annahme von Reptationsdynamik durch Gl. (4.117) gegeben. Hierbei entspricht  $Y(t, n)$  der Wahrscheinlichkeit, dass sich das Kettensegment  $n$  zur Zeit  $t$  noch in der ursprünglich zur Zeit  $t = 0$  gegebenen Röhre befindet. Dies ist identisch mit der Wahrscheinlichkeit, dass die Röhre an der Stelle  $n$  noch zur Zeit  $t$  existiert. Anschaulich geht der Verlust der Röhrenstruktur somit direkt mit einem Korrelationsverlust der Orientierung der darin enthaltenen Kette einher. Es gilt zu beachten, dass obwohl Gl. (4.116) und Gl. (4.117) für die unterschiedlichen Grenzfälle von Rouse- und Reptationsdynamik abgeleitet wurden, ihre funktionale Gestalt identisch ist, lediglich die Zeitkonstanten unterscheiden sich mit  $\tau_R$  bzw.  $\tau_d$  [157, 183].

$$Y(t, n) = \frac{\sum_{p \text{ ungerade}}^{N_R-1} \frac{\sin\left(\frac{np\pi}{N_R}\right)}{\tan\left(\frac{p\pi}{2N_R}\right)} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right)}{\sum_{p \text{ ungerade}}^{N_R-1} \frac{\sin\left(\frac{np\pi}{N_R}\right)}{\tan\left(\frac{p\pi}{2N_R}\right)}} \quad (4.115)$$

$$Y(t, n) = \frac{4}{\pi} \sum_{p \text{ ungerade}}^{\infty} \frac{1}{p} \sin\left(\frac{np\pi}{N_R}\right) \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right) \quad (4.116)$$

$$Y(t, n) = \frac{4}{\pi} \sum_{p \text{ ungerade}}^{\infty} \frac{1}{p} \sin\left(\frac{np\pi}{N_R}\right) \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right) \quad (4.117)$$

Mathematisch strikt gültig ist das Röhren-Reptationsmodell nur für den Spezialfall flexibler Polymere unendlicher Länge in einer starren punktförmigen Matrix. Aus diesem Grund wurden in der Literatur [225–236] unter anderem *Konturlängenfluktuation* (*contour length fluctuation*), *Reptonen* (*reptons*), *Doppelreptation* (*double reptation*), *Lösen der Zwangsbedingung* (*constraint release*) sowie weitere Modifikationen für physikalische Systeme vorgeschlagen, welche den Abweichungen vom ursprünglichen Röhren-Reptationsmodell Rechnung tragen. Das hauptsächliche Ziel dieser Korrekturterme besteht in der Berücksichtigung der endlichen Kettenlänge woraus sich einerseits ein unterschiedliches dynamisches Verhalten von terminalen und zentralen Kettensegmenten, sowie andererseits eine mobile Röhrengeometrie ergibt. Der Effekt einer dynamischen Röhre lässt sich innerhalb des ursprünglichen Röhren-Reptationsmodells durch einen Röhrendurchmesser, welcher den typischen intermolekularen Abstand  $\approx 0,3 - 0,5 nm$  zwischen 2 Monomeren mit  $d_T \approx 5 - 7 nm$  deutlich überschreitet, beschreiben [181].

### 4.3 Dynamik in beschränkten Geometrien

Die Dynamik einfacher und komplexer Flüssigkeiten in beschränkten Geometrien ist ein vielschichtiges und sehr aktives Forschungsgebiet, über das zunächst ein Überblick gegeben wird. Dabei werden insbesondere spezielle Probleme aus der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion herausgegriffen und als Motivation für die in dieser Dissertation vorgenommenen Untersuchungen näher betrachtet. Im Fokus der Betrachtungen befinden sich dementsprechend Arbeiten zu polymeren Systemen in nanoporösen Materialien.

Geht man in einem Gedankenexperiment von einer reinen Flüssigkeit aus, welche in allen 3 Raumrichtungen unendlich ausgedehnt ist, so stellt sich beim Einschränken dieses idealen Systems entlang einer, zwei oder gar drei Koordinaten im Wesentlichen die fundamentale Frage: *Ändert sich die Dynamik aufgrund der geometrischen Restriktionen?* In der Literatur [237–239] finden sich zahlreiche Belege für eine Beeinflussung dynamischer Eigenschaften durch Confinement, welche allerdings bisher kein kohärentes Bild zeigen. Besonders eindrucksvoll wird dies durch die Verschiebung der

Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Confinement gegenüber dem Bulk deutlich. Die von McKenna [4] publizierte Gegenüberstellung verschiedener korrespondierender Arbeiten lässt erkennen, dass die geometrische Einschränkung sowohl zu einem Absinken als auch zu einem Ansteigen in  $T_g$  führen kann. Die von Richert [240] auf Grundlage von [4] vorgenommene Erweiterung wird in der Literatur oft als *Pfeildiagramm* (*arrow chart*) bezeichnet und visualisiert die scheinbare Widersprüchlichkeit der bekannten Daten. Somit kann zwar die Frage **ob** sich die Dynamik durch Einschränkung ändert positiv beantwortet werden, jedoch ist die Frage nach dem **wie** ein — wie im Folgenden diskutiert wird — ausgesprochen kompliziertes Problem, das zentraler Gegenstand aktueller Forschung ist. Ein äußerst wichtiger Aspekt ist dabei die Frage, ob es einen generischen Effekt durch die reine geometrische Einschränkung gibt, was in der Literatur plakativ oft durch “Does size matter?” [239] zum Ausdruck gebracht wird. Anschaulich ließe sich dies beispielsweise dadurch erklären, dass die durch das Confinement vorgegebene Längenskala mit der Längenskala kooperativer Prozesse interferiert und somit eine Modifikation von Relaxationsprozessen stattfindet. So ist beispielsweise denkbar, dass die mit Annäherung an den Glasübergang auftretenden räumlichen Heterogenitäten<sup>29</sup> soweit anwachsen, dass sie in ihrer Ausdehnung vergleichbar werden mit dem durch das Confinement vorgegebenen Volumen. Im Gegensatz dazu ist auch vorstellbar, dass die beobachteten Phänomene vornehmlich auf Effekte innerhalb der Schicht in unmittelbare Nähe zur Wand zurückgehen, d.h. die durch das Confinement implizierte Längenskala ist von untergeordneter Bedeutung. In diesem Fall, ergeben sich 2 maßgebliche Einflüsse auf die Dynamik. Einerseits die spezifische Wechselwirkung der Schmelze mit der Wand, welche unweigerlich mit der Einführung eines Confinements auftritt und sich neben ihrer reinen Stärke auch durch Vorzugsrichtungen auszeichnen kann, z.B. Wasserstoffbrücken [237]. Andererseits werden im Allgemeinen Dichteveriationen in Wandnähe beobachtet, welche sich ebenfalls auf die Dynamik auswirken [241].

Die Tatsache, dass die Größe des gewählten Confinements im Allgemeinen nicht den dominierenden Einfluss auf die Dynamik ausübt wird eindrucksvoll durch die bereits erwähnte, von McKenna und Richert zusammengestellte, Übersicht [4, 240] über die Glasübergangstemperatur in verschiedenen eingeschränkten Systemen gezeigt. Vielmehr gibt es Hinweise darauf, dass die beobachteten Effekte in erheblichem Maß von der Stärke bzw. Formstabilität<sup>30</sup> des verwendeten Confinements, sowie von der spezifischen Wechselwirkung mit der Oberfläche abhängen. Diese Vermutung wird durch Untersuchungen von Richert [242] an glasbildenden Flüssigkeiten in *weichem* und *hartem* Confinement unterstützt. So stellt sich heraus, dass die Verwendung weicher Wände, welche sich beispielsweise in Nanoemulsionen realisieren lassen, zu einer Beschleunigung der Dynamik führen kann. Im Gegensatz dazu zeigen die untersuchten Glasbildner bei Verwendung von harten Wänden eine verlangsamte Dynamik. Diese Beobachtungen führen Richert und McKenna zu der Schlussfolgerung [239], dass das Ausmaß der Verschiebung der Glasübergangstemperatur und insbesondere auch deren Richtung durch Modifikation der Flüssigkeit-Wand-Wechselwirkung und der Wahl der Mobilität des Confinements eingestellt werden können. Die reine geometrische Einschränkung stellt somit nicht den dominierenden Effekt dar. Im Einklang damit sind Arbeiten von Yamaguchi [243], in denen unter Verwendung von quasi-elastischer Neutronenstreuung (QENS) die Dynamik von Flüssigkeiten in MCM-41, d.h. zylindrischen Silicaporen untersucht wurde. Im Fall einer starken Wechselwirkung der Flüssigkeit mit der Wand, wie sie im Fall von Wasser und Methanol vorkommt, findet eine signifikante Verlangsamung der Dynamik statt. Konsistent damit zeigt sich für Acetonitril, das eine schwache Flüssigkeit-Wand-Wechselwirkung aufweist, eine nur äußerst geringe Verlangsamung molekularer Bewegung.

Das Einsperren einer Flüssigkeit ändert im Allgemeinen deutlich das Phasendiagramm der selbigen. Es lassen sich dabei 2 prinzipielle Unterscheidungen treffen, hierzu wird nachfolgend der Durchmesser der Flüssigkeitsmoleküle mit  $D_M$  und der Durchmesser des Confinements mit  $D_C$  bezeichnet. Für große Confinements  $D_C \gtrsim 10D_M$  tritt Gefrierpunktniedrigung auf, welche neben dem Porenradius auch von der Flüssigkeit-Wand-Wechselwirkung, sowie der Rauigkeit der Wand abhängt [244, 245, 245–249]. Der reine Größeneffekt durch die Porenausdehnung wird oft im Rahmen der Gibbs-Thomson Gleichung diskutiert [250–253], welche sich aus dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ableiten lässt und einen linearen Zusammenhang zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes  $\Delta T_m$  und dem inversen Porenradius  $1/R$  vorhersagt:

$$\Delta T_m = T_m^{(Bulk)} - T_m^{(Pore)} = \frac{2V_m T_m^{(Bulk)} (\gamma_{cw} - \gamma_{lw})}{\Delta H_m R} \quad (4.118)$$

Hierbei ist  $T_m^{(Bulk)}$  bzw.  $T_m^{(Pore)}$  der Gefrierpunkt im Bulk bzw. innerhalb der Pore,  $V_m$  das molare Volumen der flüssigen Phase,  $\Delta H_m$  die molare Schmelzenthalpie und  $\gamma_{cw}$  bzw.  $\gamma_{lw}$  die Freie Energie der Oberfläche Kristall-Wand bzw. Flüssigkeit-Wand. Für eine detaillierte Übersicht über die Theorie von Gefrierpunkten wird auf die Arbeit von Alcoutlabi und McKenna [254] verwiesen. Für gewöhnlich wird in Poren nur Teilkristallisation beobachtet, da Moleküle innerhalb

<sup>29</sup> Sie hierzu Kap. 4.1 sowie Kap. 5.1.2.

<sup>30</sup> Die Formstabilität ist gleichbedeutend mit der Festigkeit bzw. Rigidität des Confinements, dessen Verhalten in der Literatur plakativ oft in *weiches* (*soft*) und *hartes* (*hard*) Confinement eingeteilt wird.



---

der Randschicht, d.h. in der Nähe zur Wand nicht kristallisieren. In kleinen Poren  $D_C \lesssim 10D_M$  ist die Kristallisation meist unterdrückt und stattdessen durchläuft die Flüssigkeit den Glasübergang [245, 255, 256]. Dieser Effekt wird beispielsweise zur Unterkühlung von Wasser genutzt. Eine schöne Zusammenstellung der Auswirkungen von Confinement auf das Phasenverhalten und die molekulare Dynamik von Flüssigkeiten, findet sich in dem Übersichtsartikel von Vogel [238].

Ein großes Problem der meisten experimentellen Methoden ist die fehlende räumliche Auflösung, sodass eine Vielzahl bedeutender Fragen bisher ungeklärt ist [239]. Von enormen Interesse ist beispielsweise die Reichweite der durch die Wand hervorgerufenen Störung, d.h. wie verhalten sich Glasübergangstemperatur  $T_g$  oder Dichte  $\rho$  als Funktion des Abstandes  $z$  zur Wand? Die Bestimmung von  $T_g(z)$  gelang Torkelson [257, 258] durch Fluoreszenzspektroskopie für einseitig beschränkte dünne Polystyrolfilme. Der deutlich ausgeprägte Gradient in  $T_g(z)$  erstreckt sich über circa 30nm, ausgehend von der freien Oberfläche. Im Gegensatz dazu implizieren Studien von Maurer [259, 260] auf Basis von Positronen-annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS) einen bereits nach 2nm konstanten Wert für das freie Volumen. Da  $T_g$  signifikant von dem freien Volumen abhängt, ist die Diskrepanz der gefundenen Werte zunächst unverständlich. Charakteristisch für die aus experimentellen Studien gewonnenen Daten ist jedoch, dass die Ergebnisse mitunter erheblich von der verwendeten Messmethode abhängig sind [239, 261]. Die Wahl der Sonde wirkt sich folglich auf den beobachteten Confinementeffekt aus. An dieser Stelle sei klar einer der großen Vorteile von MD Simulationen erwähnt, welcher darin besteht, dass physikalische Observablen direkt berechnet werden können, ohne diese auf Grundlage von Annahmen und Modellen auf Umwegen aus experimentellen Messgrößen ableiten zu müssen. Im Einklang mit experimentellen Befunden [237–239] zeigen MD Simulationen an vergrößerten Polymermodellen einen graduellen Verlauf der typischen Observablen als Funktion des Abstandes zur Wand [262–266]. Diese Studien verdeutlichen, dass in der Nähe der Randschicht, insbesondere im Fall einer starken Wechselwirkung mit der Wand, Dichteoszillationen auftreten. Auf Basis von atomistischen, d.h. chemisch realistischen Kraftfeldern, wurde dieser Befund durch Borodin et al. [267], sowie Vogel [241] an Polyethylenoxid (PEO) in einer Schlitzpore aus kristallinem  $\text{TiO}_2$  bestätigt. Durch die dort beobachtete Oszillation der Dichte wird eine Anordnung der Polymerschmelze in Schichten parallel zur begrenzenden Wand impliziert. Während die Amplitude der Dichteoszillationen mit sinkendem Abstand zur Wand zunimmt, wächst auch die Zeitkonstante molekularer Bewegung  $\tau$  an. Innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs beschränkt sich der Einfluss des Confinements auf lediglich 1 bis 2 Schichten und ist somit sehr kurzreichweitig. Hierdurch wird die Vermutung nahegelegt, dass die beobachtete Verlangsamung der Dynamik durch Oberflächeneffekte dominiert wird und es sich dabei nicht um einen immanenten Confinementeffekt handelt, welcher durch die Einschränkung kooperativer Dynamik auf einen maximalen Längenbereich hervorgerufen wird. Inwieweit der Anstieg in  $\tau$  auf einen Dichteeffekt zurückgeführt werden kann, wird in dieser Arbeit in Kap. 5.2 untersucht.

Auffällig in der von Vogel [241] publizierten Arbeit ist die Änderung des Temperaturverlaufs der Zeitkonstanten  $\tau$ . Während sich in ausreichender Entfernung von der Randschicht das für Bulk Systeme typische Verhalten entsprechend einem VFT-Gesetz ergibt, findet sich mit Annäherung an die Wand zunehmend starkes anstatt fragiles Verhalten. In unmittelbarer Nähe zur Wand folgt der Temperaturverlauf der Zeitkonstanten schließlich einem Arrhenius-Gesetz. Die Änderung der Temperaturabhängigkeit spiegelt sich einem geänderten Relaxationsmechanismus wider. So wurde von Vogel darauf hingewiesen, dass in der Randschicht kooperative Dynamik aufgrund der starken Wechselwirkung zur Wand unterdrückt ist. Konsistent damit findet die Bewegung der Polymerkette oft in diskreten Sprüngen statt, wobei die Sprunglänge identisch ist mit dem Abstand von 2 intramolekular benachbarten Wiederholungseinheiten. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf andere Systeme wird in Kapitel 5.2 diskutiert. Unter der Annahme, dass die Zeitkonstante unter Abkühlung weiterhin einem Arrhenius-Gesetz in der Nähe der Wand bzw. einem VFT-Gesetz entfernt davon folgt, wurde von Vogel [241] spekuliert, dass die Kurven sich unter Annäherung an  $T_g$  schneiden. Sollte dies der Fall sein, so würde die hochviskose Randschicht eine vergleichbare oder gar schneller Dynamik aufweisen, als das Material im Bulk. Experimentelle Studien an PEO liefern Hinweise auf ein solches Bild, zeichnen allerdings kein klares Bild. So tritt in dielektrischen Studien [268] an PEO in Schichtsilicaten ein Relaxationsprozess  $\alpha'$  zwischen dem  $\alpha$  und  $\beta$  Prozess des Bulks auf. Dieser zusätzliche Prozess zeichnet sich durch einen Arrhenius-Verlauf aus und wird der Relaxation von Ketten in unmittelbarer Nähe zu den begrenzenden Silicatlagen zugeordnet. Komplementär zu diesem Befund finden sich in Deuteronen-NMR Untersuchungen [269] von PEO in  $\text{TiO}_2$  keine Hinweise auf eine beschleunigte oder verlangsamte Randschicht.

Oft zeichnen sich die in experimentellen Studien verwendeten nanoporösen Matrices durch eine hohe Affinität zu Wasser aus. Folglich ist die wasserfreie Herstellung von Polymerkompositen eine experimentelle Herausforderung. Um die Auswirkungen von Wasser innerhalb verunreinigter Proben zu studieren, wurden in dieser Arbeit teilweise parallel reine und mit Wasser verunreinigte Polymerkompositsysteme betrachtet. Die dadurch mögliche direkte Gegenüberstellung der jeweiligen Ergebnisse verspricht eine valide Beschreibung des durch Wassereinschluss hervorgerufenen Effektes.



---

## 5 Ergebnisse

---

### 5.1 Bulksysteme

---

Im Rahmen dieses Abschnitts werden die Daten für Polymere in der Schmelze präsentiert und diskutiert. Hierzu wird zunächst im Teilabschnitt 5.1.1 die Dynamik lokaler Strukturen durch Analyse der segmentellen Relaxation betrachtet. Konkret werden die intermediäre inkohärente Streufunktion sowie diverse Orientierungsautokorrelationsfunktionen zur quantitativen Beschreibung lokaler Mobilität betrachtet. Die daraus extrahierten Zeitkonstanten werden zur Festlegung isokinetischer Temperaturen herangezogen, welche als Definition einer molekulardynamischen Glasübergangstemperatur angesehen werden können. Die Kettenlängenabhängigkeit der so definierten Temperaturen wird sodann in Kap. 5.1.1.1 mit dem Verlauf theoretisch abgeleiteter sowie empirisch gefundener Funktionen verglichen. Um den Einfluss der Endgruppen zu quantifizieren werden in Kap. 5.1.1.2 die im vorangegangenen Kapitel positionsunspezifisch ausgewertete Streufunktion und Orientierungskorrelationfunktion aufgetrennt nach Kettenposition betrachtet. Insbesondere wird im Rahmen dieser Analyse der Frage nachgegangen inwieweit der gestreckt exponentielle Abfall charakteristischer Korrelationsfunktionen auf einen intramolekularen Mittelungseffekt über die verschiedenen Kettenpositionen zurückgeführt werden kann. Um zu prüfen, ob sich für die in Kap. 5.1.1.1 gefundene Kettenlängenabhängigkeit der molekulardynamischen Glasübergangstemperatur und damit der Strukturrelaxation ein analoger Kurvenverlauf in einer strukturbeschreibenden Observablen findet, werden in Kap. 5.1.1.3 die Kettenkonformation sowie die Dichte inspiziert. Eine direkte Gegenüberstellung der soweit analysierten Observablen wird in Kap. 5.1.1.4 durchgeführt, vornehmliches Ziel hierbei ist es Verknüpfungen zwischen Struktur und Dynamik aufzuzeigen und die Frage: *“Wann wird ein Molekül zu einem Polymer?”* zu beantworten. Abgeschlossen wird der Teilabschnitt 5.1.1 mit einer Analyse der Kettenlängenabhängigkeit auf Basis der Freien Volumen Theorie. Hierbei wird die Kettenlängenabhängigkeit der segmentellen Relaxation auf, den Einfluss von zusätzlichem freiem Volumen um die Kettenenden zurückgeführt. Die in Kap. 5.1.1 präsentierten Ergebnisse wurden bereits teilweise publiziert [270].

Ausgehend von dem gestreckt exponentiellen Korrelationszerfall während der Strukturrelaxation, s. Kap. 5.1.1.1, wird in dem Teilabschnitt 5.1.2 die raumzeitliche Mobilitätsverteilung untersucht, welche ihm Rahmen des sogenannten *heterogenen Szenarios* als Ursache für die Abweichung gegenüber einem linear exponentiellen Zerfall gilt. Zu Beginn des Teilabschnitts wird in Kap. 5.1.2.1 die Abweichung der Mobilitätsverteilung von einer im Fall von Zufallsbewegungen erwarteten Normalverteilung mit Hilfe des Nicht-Gaussizitätsparameters quantifiziert. Zudem werden verschiedene Möglichkeiten zur Selektion hochmobiler Teilchen eingeführt, sowie die daraus resultierenden Implikationen verdeutlicht. Sodann wird in Kap. 5.1.2.2 die räumliche Verteilung hochmobiler Teilchen auf Grundlage einer Clusteranalyse betrachtet. Das Hauptaugenmerk liegt dabei zum einen in der Extraktion von Zeitkonstanten sowie in der Größenbestimmung der Cluster. In Kap. 5.1.1.4 wird der Frage nachgegangen inwiefern sich die Dynamik von Dieder- und Translationsdynamik. In Kapitel 5.1.2.4 schließlich wird die Lage der zuvor eingeführten Zeitkonstanten betrachtet und in Bezug zur Strukturrelaxation gesetzt. Im Fall der dynamischen Heterogenitäten findet sich eine von der Kettenlänge  $N$ , der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  unabhängige Kopplung an die segmentelle Relaxation, welche in Form der in dieser Arbeit erstmalig vorgestellten *Hyperskalierung* veranschaulicht werden kann.

Während in den vorangegangenen Abschnitten vornehmlich lokale Prozesse auf kurzen Zeitskalen analysiert wurden, werden in dem Abschnitt 5.1.3 polymertypische Prozesse betrachtet, d.h. Prozesse welche der linearen Gestalt der Moleküle Rechnung tragen. Hierzu wird auf das von P. E. Rouse erdachte und nach ihm benannte theoretische Modell ebenso zurückgegriffen, wie auf das von Doi & Edwards formulierte Röhren-Reptations Modell, dass eine Verknüpfung zwischen Rouse und Reptationsmodell darstellt. Zunächst werden in Kap. 5.1.3.1 die für das Rouse Modell notwendigen Eingabeparameter abgeleitet. Daran anknüpfend werden in Kap. 5.1.3.2 zeitunabhängige, sogenannte statische Größen des Rouse Modells betrachtet. Die Analyse dynamischer Observablen wird in Kap. 5.1.3.3 durch Analyse der einzelnen Moden, sowie in Kap. 5.1.3.4 durch Inspektion der mittleren quadratischen Verschiebung vorgenommen. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt mit Betrachtungen zur Stabilität des Rouse Modells unter Variation der Abbildungsvorschrift, welche den Abstraktionsprozess von einer detailreichen Kette auf eine Menge von miteinander verbundenen Massepunkten beschreibt, s. Kap. 5.1.3.5.

---

## 5.1.1 Glasdynamik und segmentelle Relaxation

---

Zu Beginn dieses Kapitels wird die segmentelle Relaxation temperatur- und kettenlängenabhängig mit Hilfe von Translation und Rotation beschreibender Observablen untersucht. Anhand der daraus extrahierten Zeitkonstanten werden sodann isokinetische Temperaturen  $T_{iso}$  für die verschiedenen Größen bestimmt, welche das molekulardynamische Analogon zur experimentellen Glasübergangstemperatur darstellen. Ziel ist es durch Inspektion von  $T_{iso}(N)$  zwischen einem unter anderem von Fox & Flory vorgeschlagenen glatten Verlauf [137, 138, 140–142] und dem von Rössler propagierten Auftreten von 3 linearen Regime [148, 149] zu diskriminieren. Weiterhin wird aus dem Temperaturverlauf der Zeitkonstanten der Fragilitätsindex  $m$  bestimmt und mit dem Streckungsparameter  $\beta$  verglichen, um die von Angell [153] und Hodge [154] vermutete Korrelation der beiden Größen zu überprüfen. Das erste Unterkapitel 5.1.1.1 schließt mit einer druck- temperatur- und kettenlängenabhängigen Analyse des Streckungsparameters. Der durch Variation der Kettenlänge gewonnene Verlauf  $\beta(N)$  erlaubt eine quantitative Charakterisierung des von Angell [61] qualitativ beschriebenen Phänomens einer für polymere Systeme im Allgemeinen gegenüber einfachen Flüssigkeiten erhöhten Nicht-Exponentialität.

Anknüpfend an die soweit durchgeführte Analyse, wird in Kap. 5.1.1.2 der Ursache des mit der Kettenlänge absinkenden Streckungsparameters durch Inspektion positions aufgelöster Relaxationsfunktionen nachgegangen. Ziel ist es intra- sowie intermolekulare Einflüsse zu identifizieren sowie zu quantifizieren.

Wie bereits im Theorieteil der Arbeit angesprochen, ist in der aktuellen Forschung die Frage der Kopplung zwischen Kettenstruktur und -dynamik nicht abschließend geklärt [146, 148–150]. Konkret stellt sich die Frage: *“Wann wird ein Molekül zu einem Polymer?”* Zur Lösung dieses Problems werden zunächst in Kap. 5.1.1.3 strukturelle Observablen als Funktion der Kettenlänge untersucht. Im daran anschließenden Abschnitt 5.1.1.4 werden die zu zuvor separat betrachteten dynamischen und strukturellen Größen direkt gegenübergestellt, um die zugrundeliegenden Korrelationen aufzuzeigen und die daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen selbstkonsistent in einem gesamtheitlichen Kontext zu diskutieren.

Um die zugrundeliegende Korrelation von Kettenrelaxation und -konformation eingehender zu untersuchen, wird innerhalb des Abschnitts 5.1.1.5 der Einfluss von zusätzlichem freiem Volumen um die Kettenenden betrachtet. Hierzu werden Methoden der Freien Volumen Theorie (FVT) [271–274] angewendet, welche den Glasübergang auf lediglich einen Kontrollparameter reduziert: das relative freie Volumen. Inwieweit diese Sichtweise — welche in der Literatur kontrovers diskutiert wird [275] — gerechtfertigt ist und eine valide Beschreibung der Daten erlaubt ist Gegenstand dieses Kapitels.

Abgeschlossen wird das Kapitel durch eine Zusammenfassung in Abschnitt 5.1.1.6. Hierin werden die wesentlichen Ergebnisse nochmals in aller Kürze genannt, miteinander in Zusammenhang gebracht, daraus gezogene Schlussfolgerungen erläutert und diese in den Kontext aktueller Forschung eingebunden.

---

### 5.1.1.1 Kettenlängenabhängigkeit der segmentellen Relaxation

---

Die dynamischen Eigenschaften der  $\alpha$ –Relaxation innerhalb von PPO-Schmelzen werden nachfolgend auf Grundlage der inkohärenten intermediären Streufunktion (ISF) sowie verschiedener Orientierungsautokorrelationsfunktionen (OCF) untersucht. Die ISF lässt sich experimentell beispielsweise durch Neutronenstreuung ermitteln und ermöglicht Aussagen über translativ bewegungsprozesse. Eine mathematische Ableitung der Streufunktion findet sich in Kapitel 7.2.2. Für den Fall isotroper Systeme ist die ISF gegeben durch:

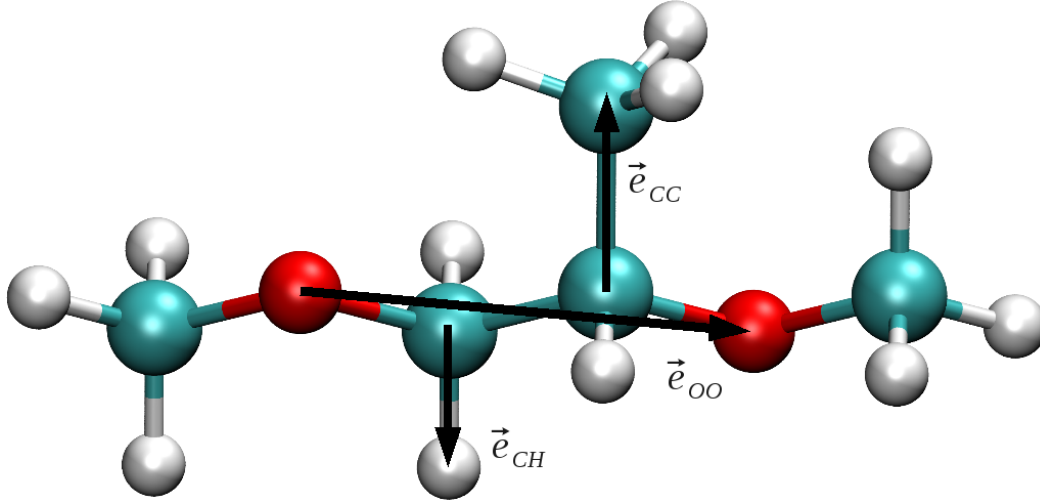
$$F_S(q, t) = \left\langle \frac{\sin(q |\vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_i(t_0)|)}{q |\vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_i(t_0)|} \right\rangle \quad (5.1)$$

Zur Berechnung werden hierbei lediglich die Sauerstoffatome betrachtet. Diese sind aufgrund ihrer ausgezeichneten Position im Rückgrad, sowie ihres einmaligen Auftretens pro Wiederholungseinheit ausreichend zur Charakterisierung der Dynamik. Betrachtungen der Streufunktionen für Kohlenstoffatome bzw. Wasserstoffatome zeigen ähnliches Verhal-

ten und validieren die getroffene Beschränkung auf Sauerstoffatome<sup>1</sup>. Der Betrag des Streuvektors ergibt sich aus dem ersten Maximum  $r_{OO}^{(1)}$  der intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff Paarverteilungsfunktion  $g_{OO}(r)$  [34] zu:

$$q = |\vec{q}_{OO}| = \frac{2\pi}{r_{OO}^{(1)}} = 9.13 \frac{1}{nm} \quad (5.2)$$

Dieser Wert wird fest gewählt und definiert mit  $r_{OO}^{(1)}$  die für translative Dynamik sensitive Längenskala.



**Abbildung 5.1:** Lage der Einheitsvektoren  $\vec{e}_{CH}$ ,  $\vec{e}_{CC}$ ,  $\vec{e}_{OO}$  entlang der chemischen Bindungen C-H, C-C sowie der theoretischen Verbindung von 2 Sauerstoffatomen O-O.

Alternativ zu translativen Prozessen können dynamische Eigenschaften auch mit Hilfe von Rotationsbewegungen studiert werden, welche vergleichbare Effekte zeigen und beispielweise durch dielektrische Experimente oder NMR zugänglich sind. Im Folgenden wird die Reorientierung von Vektoren mit Hilfe der Orientierungsautokorrelationsfunktion

$$F_2(t) = \left\langle \frac{1}{2} \left[ 3 (\vec{e}_i(t_0 + t) \vec{e}_i(t_0))^2 - 1 \right] \right\rangle \quad (5.3)$$

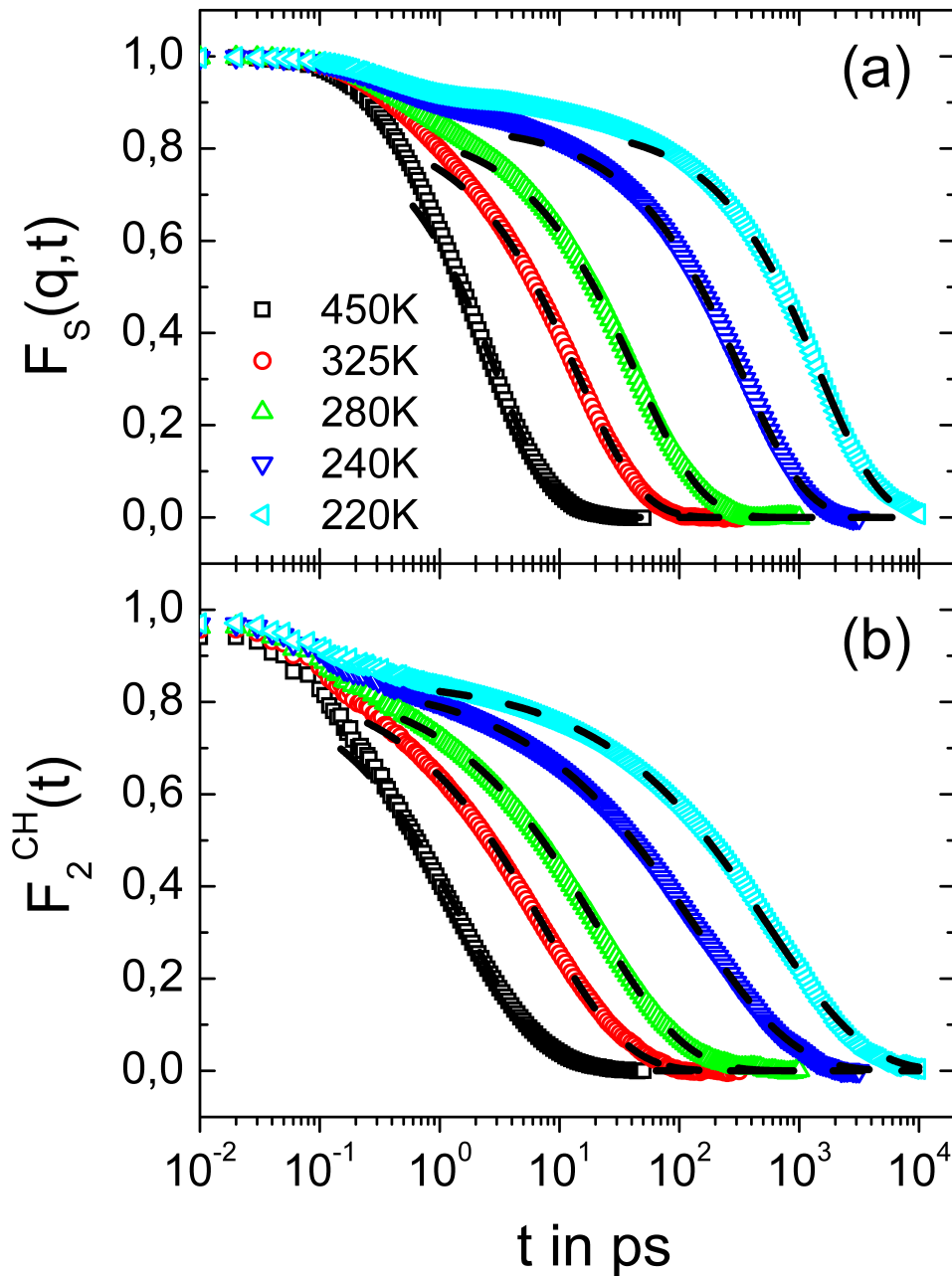
betrachtet, welche dem zweiten Legendre-Polynom entspricht. Hierbei ist  $\vec{e}_i(t)$  ein normierter Vektor zum Zeitpunkt  $t$ . Es werden folgende Einheitsvektoren definiert:

- $\vec{e}_{CH}$  : C-H Verbindungsvektor gemäß  $CH_3 - O[\text{CH}_2 - CH(CH_3) - O]_{N-1} - CH_3$
- $\vec{e}_{CC}$  : C-C Verbindungsvektor gemäß  $CH_3 - O[CH_2 - CH(CH_3) - O]_{N-1} - CH_3$
- $\vec{e}_{OO}$  : O-O Verbindungsvektor gemäß  $CH_3 - O[CH_2 - CH(CH_3) - O]_{N-1} - CH_3$

Die Lage dieser Vektoren innerhalb eines PPO Moleküls ist in Abb. 5.1 veranschaulicht. Die Vektoren  $\vec{e}_{CH}$  und  $\vec{e}_{CC}$  sind orthogonal zum Rückgrad der Kette. Der Vektor  $\vec{e}_{OO}$  verläuft entlang der Kontur und somit parallel zum Rückgrad der Polymerkette. Er verknüpft je 2 benachbarte Wiederholungseinheiten und wird daher oft als *Bindungsvektor* bezeichnet. Entsprechend der Bezeichnung der eingeführten Vektoren ergeben sich folgende OCF:  $F_2^{CH}(t)$ ,  $F_2^{CC}(t)$ ,  $F_2^{OO}(t)$ . Bei der Berechnung der ISF sowie OCF wurde stets über eine Vielzahl von Zeitaufpunkten  $t_0$  sowie über alle Elemente der jeweils betrachteten Spezies gemittelt, dies ist durch die Verwendung von  $\langle \dots \rangle$  angedeutet. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde der Druck konstant bei  $p = 1\text{bar}$  gehalten, analog wurde  $T = 450\text{K}$  bei Druckvariationen verwendet. Eine Auflistung der simulierten Bulk Systeme findet sich in Tab. 3.7 und 3.8. Um die Kettenlänge  $N$  der betrachteten Moleküle anzugeben, wird nachfolgend die Nomenklatur  $PPO_N$  verwendet.

In Abbildung 5.2 (a) ist die ISF für verschiedene Temperaturen am Beispiel von  $PPO_4$  veranschaulicht. Bei hinreichend tiefen Temperaturen weisen die Streufunktionen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf und es zeigt sich

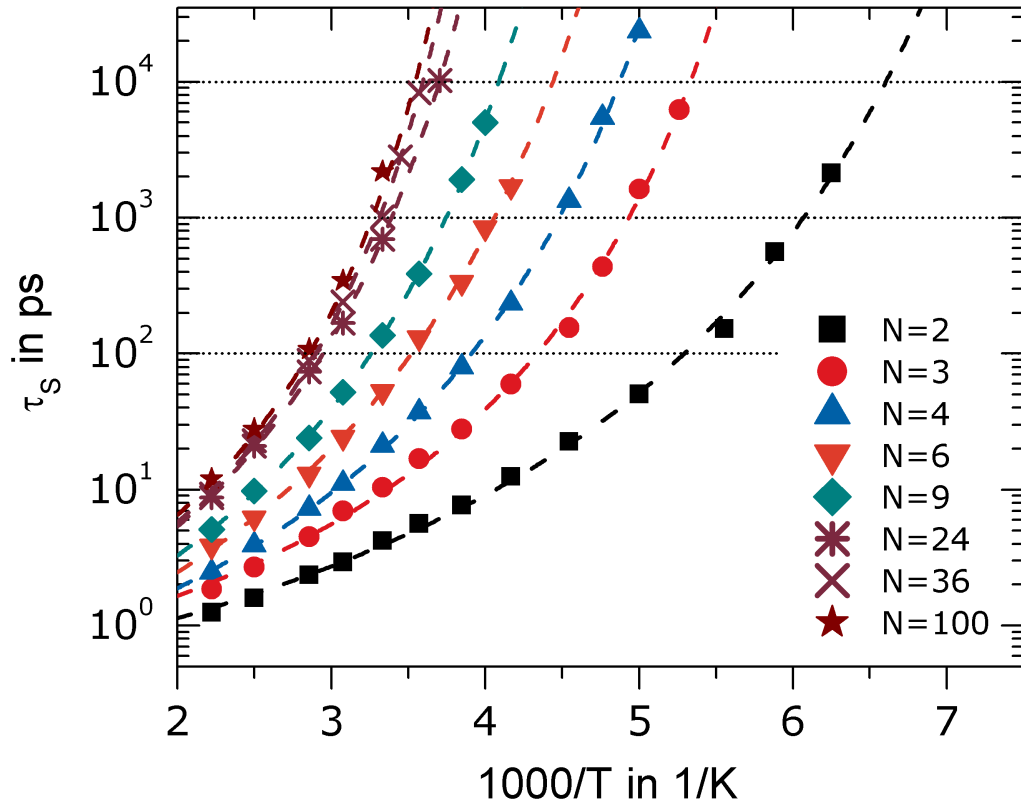
<sup>1</sup> Mit Ausnahme der Wasserstoffatome innerhalb der Seitengruppe, welche 3-Platz Sprünge durch Rotation der Methylgruppe entlang der C-C Bindung durchführen können und so von der typischen Polymerdynamik entkoppeln.



**Abbildung 5.2:** (a) Inkohärente intermediäre Streufunktionen  $F_s(q, t)$  für die Sauerstoffatome von PPO<sub>4</sub> bei verschiedenen Temperaturen. Der Betrag des Streuvektors ist konstant und über Gl. (5.2) definiert. (b) Orientierungsautokorrelationsfunktionen  $F_2^{CH}(t)$  für verschiedene Temperaturen in PPO<sub>4</sub>. Die gestrichelten Linien stellen in beiden Fällen an den Langzeitzerfall angepasste KWW Funktionen nach Gl. (5.10) dar.

deutlich die Ausbildung eines für glasbildende Flüssigkeiten typischen zweistufigen Zerfalls [276]. Diese Stufen ergeben sich zum einen aus einem teilweisen Korrelationsabfall bei kleinen Zeiten aufgrund von Schwingungen. An dieses sogenannte *ballistische Regime* schließt sich ein mit sinkender Temperatur zunehmend weiter ausgedehntes Plateau, das sogenannte  $\beta$  – Regime, an. Der Ursprung dieses Plateaus lässt sich im Rahmen der Modenkopplungstheorie [277–285] als ein Lokalisierungseffekt verstehen, welcher mit Erhöhung der Dichte, d.h. i.A. durch Temperaturniedrigung, zunimmt und sodann verstärkt zu Persistenzeffekten innerhalb von Korrelationsfunktionen führt. Der Korrelationsabfall auf langen Zeitskalen, welcher sich mit der Relaxation von Kettensegmenten erklären lässt, führt letztlich zur Ausbildung einer zweiten Stufe. Es wird davon ausgegangen, dass dieser Relaxationsprozess identisch ist mit dem in der Dielektrischen Spektroskopie [286] beobachteten  $\alpha$  – Prozess, weshalb innerhalb der Polymerphysik die Begriffe *Segmentrelaxation*, *Strukturrelaxation* und  $\alpha$  – Relaxation oft synonym verwendet werden. Abb. 5.2 (b) zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf von  $F_2^{CH}$  für verschiedene Temperaturen in PPO<sub>4</sub>. Es ist deutlich ein zur ISF qualitativ ähnliches Verhalten erkennbar,

insbesondere bildet sich auch dort unter Temperaturabsenkung ein zweistufiger Zerfall aus. Diese Effekte zeigen sich in allen beobachteten Systemen unabhängig von der Kettenlänge in allen OCF sowie der ISF.



**Abbildung 5.3:** Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten  $\tau_s$  für verschiedene Kettenlängen  $N$ . Die Zeitkonstanten wurden gemäß Gl. (5.4) aus inkohärenten intermediären Streufunktionen bestimmt. Die gestrichelten Linien stellen angepasste VFT Funktionen nach Gl. (5.6) dar. Durch gepunktet Linien sind die in Abb. 5.5 (a) veranschaulichten isochronen Schnitte angedeutet.

Um die temperaturbedingte Verlangsamung der  $\alpha$  – Relaxation zu quantifizieren, werden Korrelationszeiten anhand folgender Definition bestimmt:

$$F_s(q, t = \tau_s) = \frac{1}{e} = F_2(t = \tau_2) \quad (5.4)$$

Die sich daraus ergebenden Zeitkonstanten  $\tau_s(N, T)$  sind in Abb. 5.3 temperaturabhängig für verschiedene Kettenlängen in einem sogenannten *Arrhenius-Plot* dargestellt. Es zeigt sich, dass die Korrelationszeiten nicht dem Arrheniusgesetz

$$\tau(T) = \tau_\infty \exp \left[ \frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (5.5)$$

folgen, sondern unter Abkühlung bei einer von 0K verschiedenen Temperatur  $T_0$  zu divergieren scheinen. Die aus den Orientierungsautokorrelationsfunktionen bestimmten Zeitkonstanten  $\tau_2^{CH}(N, T)$ ,  $\tau_2^{CC}(N, T)$  und  $\tau_2^{OO}(N, T)$  verhalten sich qualitativ identisch zu  $\tau_s(N, T)$  und sind aus diesem Grund nicht explizit dargestellt. Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe des sogenannten *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)* Gesetzes [287–290]

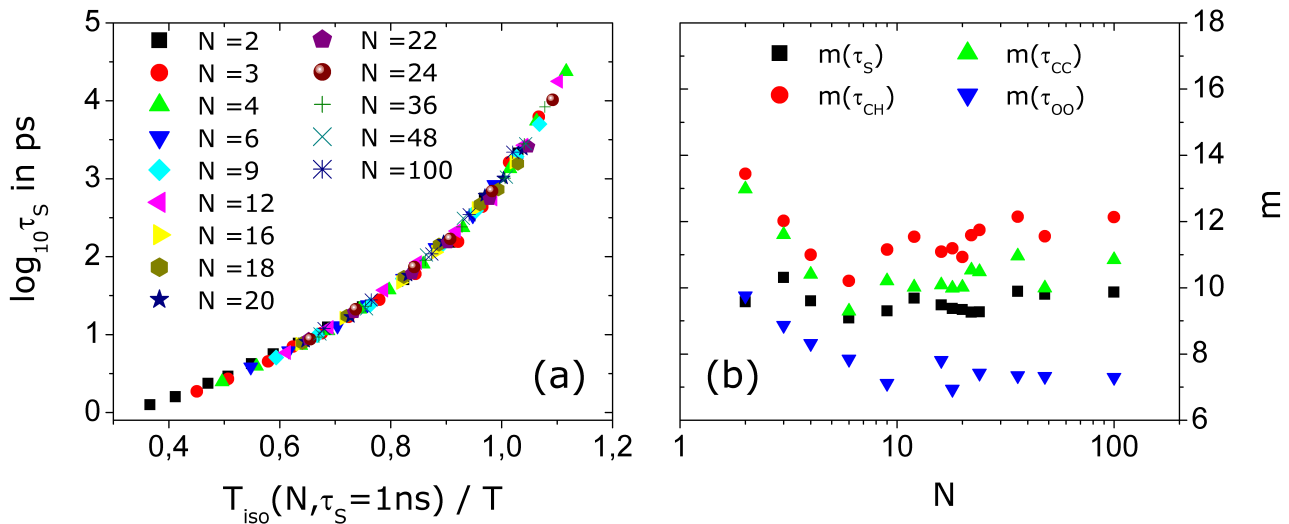
$$\tau(T) = \tau_\infty \exp \left[ \frac{C}{T - T_0} \right] \quad (5.6)$$

beschreiben. Um die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Systeme unterschiedlicher Kettenlänge zu vergleichen, werden die Daten innerhalb eines sogenannten *Fragilitätsplots* [63] als Funktion der reduzierten inversen Temperatur  $T_{iso}/T$  betrachtet. Hierbei stellt  $T_{iso}$  einen *isokinetischen Punkt* dar, d.h. eine Temperatur bei welcher die Korrelationszeit  $\tau$

einen festen Wert besitzt, es gilt  $T_{iso} = T(\tau = \text{konstant})$ . Während für experimentelle Studien oft die Glasübergangstemperatur als Referenz herangezogen wird und  $T_{iso} = T_g = T(\tau = 100\text{s})$  gilt [65], ist dies aufgrund des limitierten Zeitfensters innerhalb von MD Simulationen nicht möglich und es werden deshalb isokinetische Punkte anhand der Beziehung  $T_{iso} = T(\tau = 1\text{ns})$  definiert. In Abb. 5.4 (a) sind beispielhaft die aus der ISF extrahierten Zeitkonstanten  $\tau_s$  entsprechend dargestellt, die Zeitkonstanten  $\tau_2^{CH}(N, T)$ ,  $\tau_2^{CC}(N, T)$  und  $\tau_2^{OO}(N, T)$  zeigen vergleichbares Verhalten. Durch diese Normierung der Temperatur kollabieren die im Arrheniusplot separierten Verläufe der Korrelationszeiten auf eine *Masterkurve*. Hierdurch wird die Validität einer Subsummation aller kettenlängenabhängigen Effekte in nur einem Parameter  $T_{iso}(N)$  impliziert und eine molekulargewichtsunabhängige Fragilität für PPO im Rahmen des zugänglichen Temperaturbereiches deutlich<sup>2</sup>. Um dies eingehender zu überprüfen wird der in der Literatur häufig verwendete Fragilitätsindex

$$m = \left( \frac{d \log \tau}{d (T_{iso}/T)} \right)_{T=T_{iso}} \quad (5.7)$$

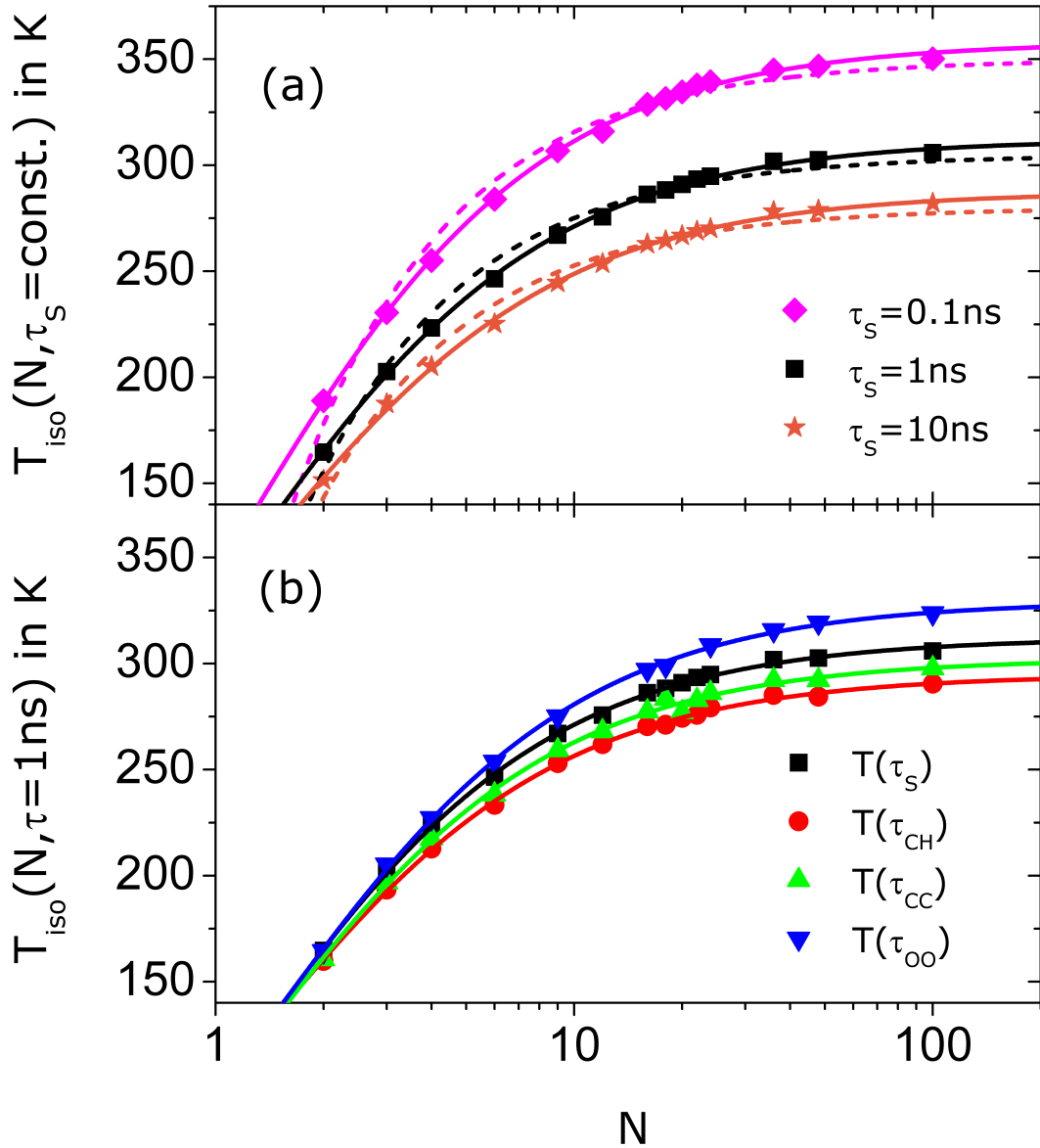
betrachtet, welcher die Steigung der Daten innerhalb des Fragilitätsplots am isokinetischen Punkt angibt und in Abb. 5.4 (b) für ISF und OCF dargestellt ist. Es zeigt sich, dass der Fragilitätsindex  $m(N)$  in allen Fällen für  $N = 2 - 100$  kettenlängenunabhängig um folgende Mittelwerte streut:  $m_s \approx 9.5$ ,  $m_{CH} \approx 11.5$ ,  $m_{CC} \approx 10.5$ ,  $m_{OO} \approx 7.8$ . An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Werte für  $m$ , welche den Temperaturverlauf von  $\tau$  deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur wiedergeben, aufgrund des VFT Verlaufs der Zeitkonstanten deutlich kleiner sind als Werte welche aus experimentellen Studien zu PPO nahe am Glaspunkt hervorgehen. Dort gilt im Grenzfall unendlich langer Ketten  $m = 74$  [147].



**Abbildung 5.4:** (a) Korrelationszeiten  $\tau_s$  für PPO verschiedener Kettenlänge als Funktion der reduzierten Temperatur  $T_{iso}/T$ . Die aus der ISF abgeleiteten isokinetischen Punkte genügen der Forderung:  $T_{iso} = T(\tau_s = 1\text{ns})$ , welche durch die korrespondierende gepunktete Linie in Abb. 5.3 veranschaulicht wird. Aus OCF extrahierte Daten zeigen ein analoges Verhalten. (b) Fragilitätsindex  $m$  als Funktion der Kettenlänge  $N$  für ISF und OCF berechnet nach Gl. (5.7).

Um die Segmentrelaxation eingehender zu untersuchen, wird die Kettenlängenabhängigkeit der isokinetischen Punkte  $T_{iso}(N)$  aus ISF und OCF betrachtet. Diese spiegelt das Verhalten der Glasübergangstemperatur  $T_g(N)$  innerhalb des zugänglichen Temperaturbereiches wider. Um zu überprüfen, ob die Festlegung der Zeitkonstanten  $\tau$  den Verlauf der isokinetischen Punkte qualitativ beeinflusst, werden folgende 3 Werte von  $\tau$  zur Auswertung von  $T_{iso}(N, \tau)$  herangezogen:  $0.1\text{ns}$ ,  $1\text{ns}$ ,  $10\text{ns}$ . Die jeweils hierzu korrespondierenden isochronen Schnitte sind in Abb. 5.3 durch gepunktete horizontale Linien eingezeichnet. In Abbildung 5.5 (a) sind beispielhaft die aus der ISF extrahierten isokinetischen Punkte  $T_{iso}(N, \tau_s)$  als Funktion der Kettenlänge für verschiedene Zeitkonstanten  $\tau_s$  dargestellt; aus Orientierungsaufkorrelationen abgeleitete isokinetische Punkte zeigen analoges Verhalten. In allen Fällen zeigt sich, dass die Wahl der

<sup>2</sup> Eine Diskussion dieses Sachverhalts, vor dem Hintergrund der von Hodge [154] und Angell et al. [153] vermuteten Korrelation des Fragilitätsindex  $m$  und dem Streckungsparameter  $\beta$ , findet sich im Anschluss an die Analyse von  $\beta$  am Ende dieses Abschnitts.



**Abbildung 5.5:** (a) Kettenlängenabhängigkeit des isokinetischen Punktes  $T_{iso} = T(\tau = \text{konstant})$  für verschiedene Zeitkonstanten  $\tau$  am Beispiel der ISF. Die gestrichelten Linien stellen Fits gemäß Gl. (5.8), durchgezogene Linien entsprechend Gl. (5.9) dar. (b) Aus ISF und OCF extrahierte isokinetische Punkte für  $\tau = 1 \text{ ns}$ . Die durchgezogene Linien symbolisieren an Gl. (5.9) angepasste Funktionen dar, die korrespondierenden Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Zeitkonstanten qualitativ nicht die Kurvenform  $T_{iso}(N)$  beeinflusst, somit ist diese zumindest innerhalb des beobachteten Temperaturbereichs unabhängig von der Korrelationszeit. Abbildung 5.5 (b) zeigt für  $\tau = 1 \text{ ns}$  die isokinetischen Punkte auf Grundlage der ISF und OCF. Allgemein ist ein kontinuierlicher Anstieg von  $T_{iso}(N)$  mit zunehmender Kettenlänge  $N$  zu beobachten, welcher ab einer Kettenlänge von  $N \approx 30 - 40$  saturiert. Hinweise auf lineare Regime, wie sie beispielsweise Hintermeyer et al. [148, 149] vorschlugen, wurden nicht gefunden. In der Literatur wurde der Verlauf von  $T_g(N)$  oft durch folgende von Fox und Flory [137, 138] vorgeschlagene Gleichung zur Modellierung der Molekulargewichtsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur beschrieben:

$$T_g(N) = T_{g,\infty} - \frac{K}{N} \quad (5.8)$$

Dieses Verhalten lässt sich verstehen unter Berücksichtigung des Exzess freien Volumens von Kettenenden und der Annahme, dass Polymere unterschiedlicher Kettenlänge am Glaspunkt ein identisches freies Volumen aufweisen. Neben weiteren



Ansätzen [140, 141] zur Variation der Glasübergangstemperatur bietet die von Dobkowski [142] vorgeschlagene und auf Gl. (5.8) aufbauende Beziehung

$$T_g(N) = T_{g,\infty} - \frac{K}{N + N^*} \quad (5.9)$$

eine empirisch begründete Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit. Hierbei sind  $T_{g,\infty}$  die Glasübergangstemperatur im Grenzfall unendlich langer Ketten und  $K$  sowie  $N^*$  empirisch zu bestimmende Konstanten. Aufgrund der Analogie von  $T_g(N)$  und  $T_{iso}(N)$  werden zur weiteren Analyse Gl. (5.8) und (5.9) an  $T_{iso}(N)$  angepasst. Die sich daraus ergebenden Kurven sind in Abb. 5.5 (a) dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die von Dobkowski vorgeschlagene Gleichung eine bessere Interpolation der Daten erlaubt, weshalb diese nachfolgend für weitere Analysen verwendet wird, s. Abb. 5.5 (b). Mit Verweis auf Tabelle 5.1 sei an dieser Stelle vermerkt, dass die Abweichung gegenüber der Fox-Flory Gleichung mit  $N^* \approx 1$  relativ gering ist. Möglichen Ursachen für die beobachtete Diskrepanz wird durch Analyse des freien Volumens in Kap. 5.1.1.5 nachgegangen. Dabei stellt sich unter anderem heraus, dass nicht das komplette freie Volumen, sondern nur ein reduzierter Teil davon dem System zur Strukturrelaxation zur Verfügung steht, s. Abb. 5.22. Die daraus resultierenden Abweichungen werden in dem Parameter  $N^*$  subsummiert, welcher als Korrekturterm zu Gl. (5.8) aufgefasst werden kann.

$Q$	$Q_\infty$	$K$	$N^*$	$K/Q_\infty$
$T_{iso,S}$	287K	432K	1.21	1.50
$T_{iso,CH}$	295K	430K	1.20	1.46
$T_{iso,CC}$	302K	438K	1.11	1.45
$T_{iso,OO}$	330K	555K	1.38	1.68
$1 - \beta_S$	0.33	0.61	1.00	1.85
$1 - \beta_{CH}$	0.63	0.67	0.43	1.06
$1 - \beta_{CC}$	0.52	0.65	0.53	1.25
$1 - \beta_{OO}$	0.44	0.68	0.51	1.55
$\tau_{S,m}/\tau_{S,e}$	4.281	17.627	3.284	4.12
$\tau_{OO,m}/\tau_{OO,e}$	6.969	26.316	1.380	3.78
$C$	3.04	4.88	1.48	1.61
$C'$	3.04	5.46	0.70	1.79
$\rho$	$9.73nm^{-3}$	$3.13nm^{-3}$	-0.50	0.32

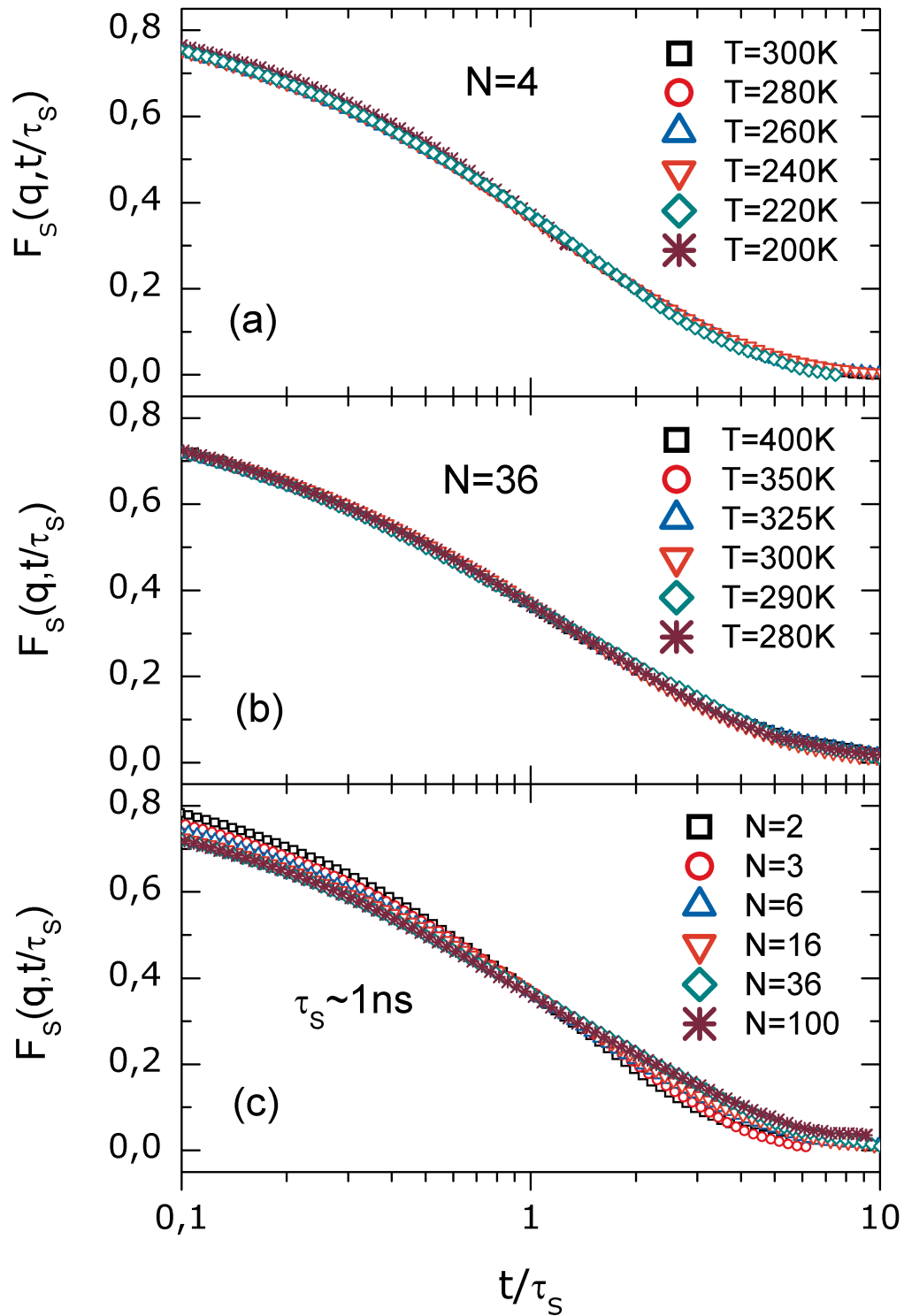
**Tabelle 5.1:** Parameter aus Anpassungen von Gl. (5.9) an verschiedene Größen  $Q$ , welche die Struktur und Dynamik von PPO Schmelzen im Bulk charakterisieren.

Nachfolgend wird die Nicht-Exponentialität der  $\alpha$ -Relaxation studiert. Um zu untersuchen inwieweit *Zeit-Temperatur Superposition* (*time-temperature superposition: TTS*) [291, 292] erfüllt ist, werden in Abb. 5.6 (a)+(b) skalierte inkohärente intermediäre Streufunktionen  $F_S(q, t/\tau)$  für verschiedene Temperaturen verglichen. Am Beispiel von PPO<sub>4</sub> sowie PPO<sub>36</sub> zeigt sich, dass Zeit-Temperatur Superposition für kurze und lange Ketten bei hinreichend tiefen Temperaturen erfüllt ist. Im Fall hoher Temperaturen, wenn die Korrelationsabfälle aufgrund von Schwingung und segmenteller Relaxation vermischen gilt, TTS nicht. Eine Trennung der Zerfallsmoden und die damit einhergehende Ausbildung eines zweistufigen Prozesses findet im Allgemeinen erst bei Temperaturen mit korrespondierenden Zeitkonstanten  $\tau \geq 100ps$  statt (vgl. Abb. (5.2)). Aus diesem Grund enthält Abb. 5.6 keine Hochtemperaturdaten.

Der durch die  $\alpha$ -Relaxation verursachte Korrelationsverlust in der ISF sowie OCF lässt sich durch eine von Kohlrausch, Williams und Watts (KWW) empirisch gefundene Funktion beschreiben. Diese sogenannte *KWW-Funktion* [74–77] besitzt folgende gestreckt exponentielle Form:

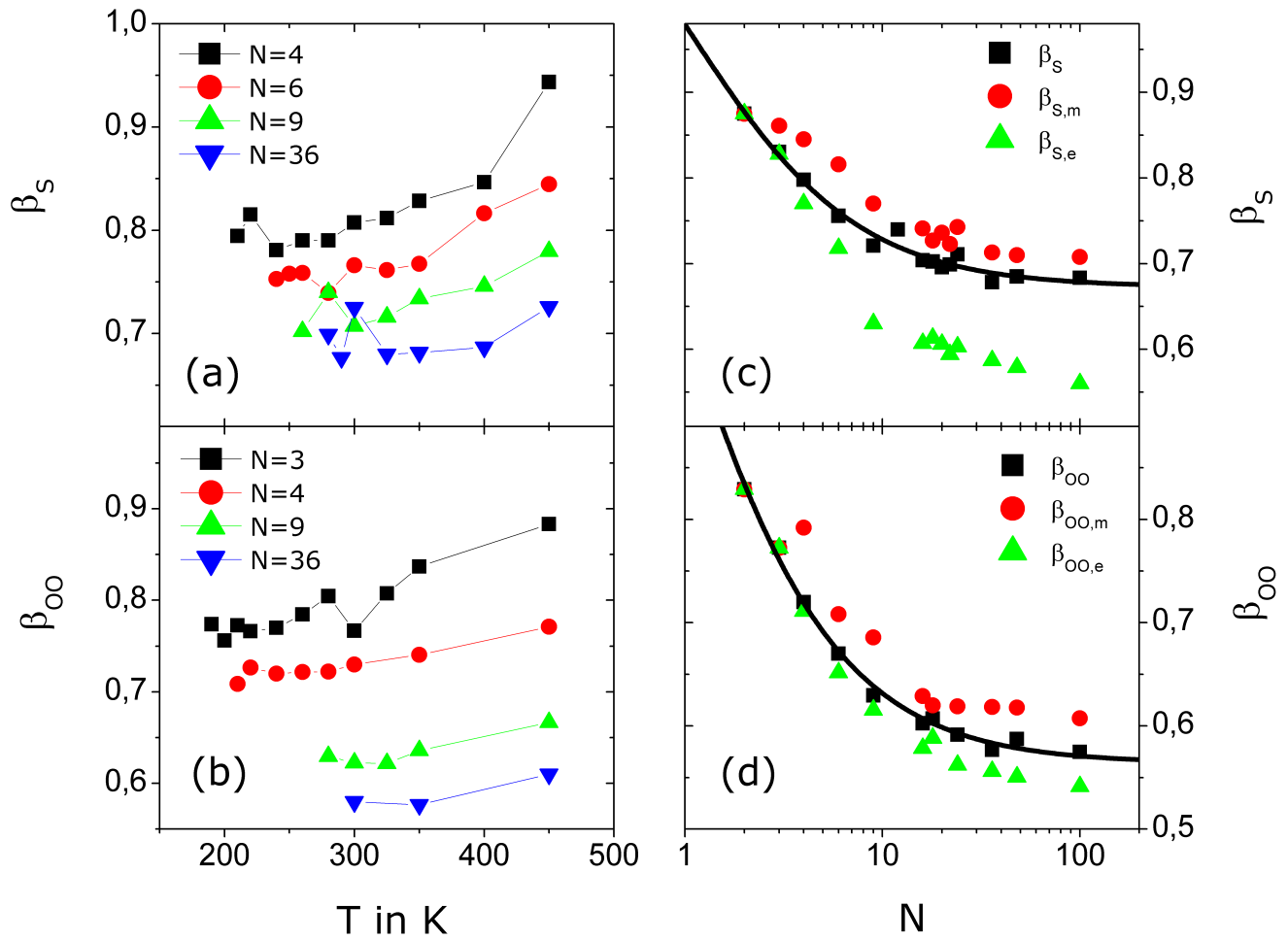
$$KWW = A \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \right] \quad (5.10)$$

Zum weiteren Studium der Nicht-Exponentialität wird die KWW-Funktion an die Korrelationsfunktionen  $F_S(q, t)$  und  $F_2(t)$  angepasst. An dieser Stelle ist es wichtig hervorzuheben, dass für lange Ketten die letzten  $\approx 15\%$  der Korrelationsfunktion des Rückgratvektors  $F_2^{OO}(t)$  entsprechend einem Potenzgesetzes zerfallen. Dieses Potenzgesetz wird durch das Rousemodell in Kap. 4.2.2 beschrieben und in Kap. 5.1.3.4 eingehend diskutiert. Zur korrekten Bestimmung des Streckungsparameters  $\beta_{OO}$  ist der Anpassungsbereich für Gl. (5.10) folglich im Langzeitbereich zu begrenzen. Die entsprechende Vorgehensweise ist in Kap. 7.3 beschrieben. Die sich aus  $F_S(q, t)$  sowie  $F_2^{OO}(t)$  ergebenden Streckungsparameter



**Abbildung 5.6:** Skalierte inkohärente intermediäre Streufunktionen  $F_S(q, t/\tau_S)$ . In (a) und (b) sind jeweils Ergebnisse für  $N = 4$  und  $N = 36$  bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. In (c) sind skalierte Streufunktionen mit Zeitkonstanten  $\tau \approx 1\text{ns}$  für verschiedene Kettenlängen  $N$  dargestellt.

$\beta_S$  bzw.  $\beta_{00}$  sind in Abb. 5.7 (a)+(b) als Funktion der Temperatur für verschiedene Kettenlängen dargestellt. Konsistent mit den vorangegangenen Überlegungen zu Abb. 5.6 zeigt sich unter Temperaturniedrigung in allen Fällen ein Absinken von  $\beta$  auf ein Plateau, welches sich bei Temperaturen mit entsprechenden Korrelationszeiten von  $\tau \geq 100\text{ps}$  auszubilden beginnt. Die Existenz eines solchen Plateaus für jede Kettenlänge unterstreicht die Gültigkeit von Zeit-Temperatur Superposition in diesem Temperaturbereich. Es ist offensichtlich, dass der Plateauwert des Streckungsparameters kettenlängenabhängig ist. Die Nicht-Exponentialität  $1 - \beta$  ist somit abhängig vom Molekulargewicht. Dieser Sachverhalt

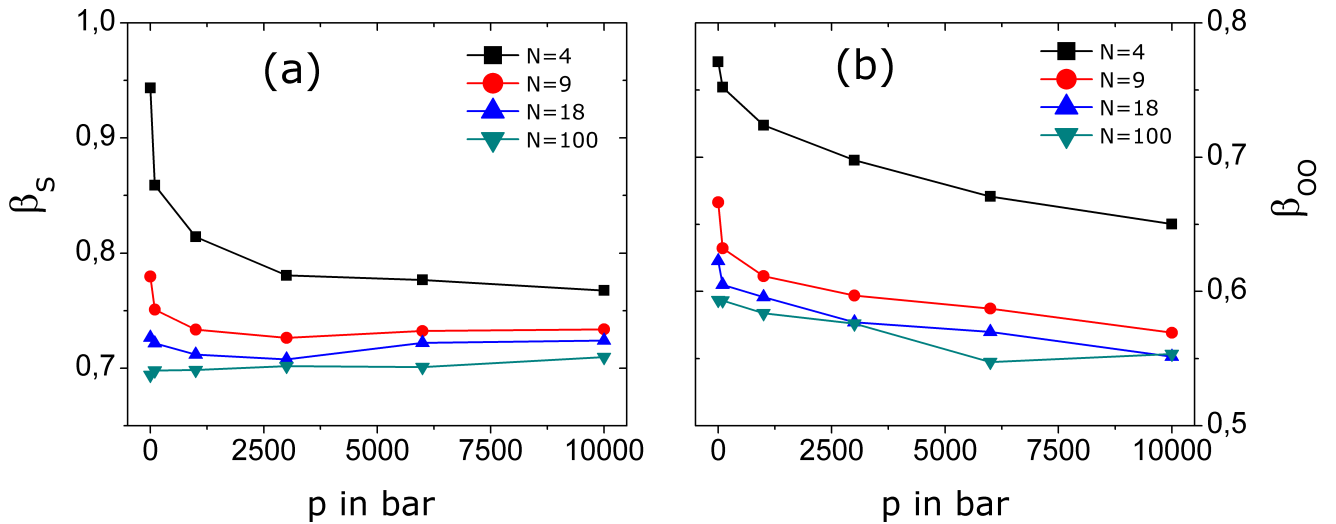


**Abbildung 5.7:** (a) Aus Streufunktionen extrahierte Streckungsparameter  $\beta_s$  als Funktion der Temperatur für verschiedene Kettenlängen. (b) Streckungsparameter  $\beta_{oo}$  aus OCF des Bindungsvektors als Funktion der Temperatur für verschiedene Kettenlängen. (c) Mittelwert des Streckungsparameter  $\beta_s$  im Tieftemperaturplateau für verschiedene Kettenlängen. Die durchgezogene Linie stellt eine an die Daten angepasste generalisierte Dobkowski Gleichung (5.11) dar. Die Streckungsparameter  $\beta_{s,e}$  und  $\beta_{s,m}$  gehen jeweils aus den positionsaufgelösten Streufunktionen  $f_s(q, t, n = 1)$  und  $f_s(q, t, n = n_m)$  bei hinreichend tiefen Temperaturen hervor und sind ein Maß für die Nicht-Exponentialität der Relaxation von Wiederholungseinheiten am Kettenende und in der Mitte der Kette. (d) Kettenlängenabhängigkeit der aus  $F_2^{oo}(t)$ ,  $f_{oo}(t, n = 1)$ ,  $f_{oo}(t, n = n_m)$  extrahierten und in (c) beschriebenen Streckungsparameter  $\beta_{oo}$ ,  $\beta_{oo,e}$ ,  $\beta_{oo,m}$ .

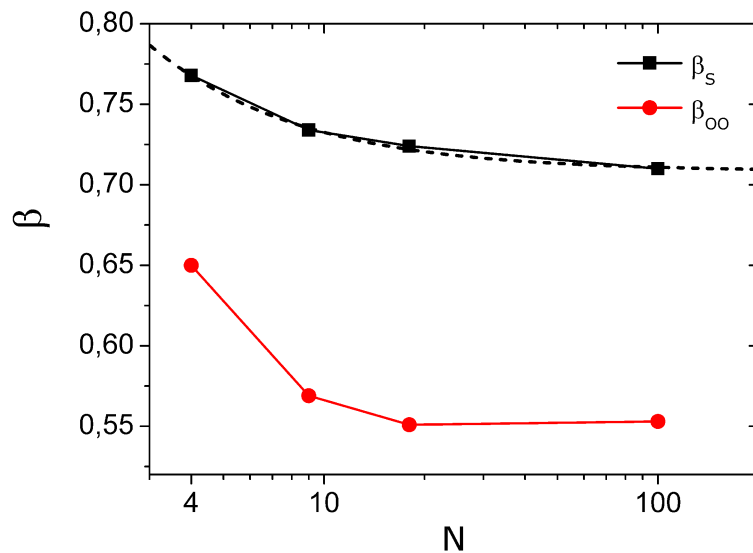
lässt sich auch ohne geeignetes Anpassen von Parametern durch direkten Vergleich der skalierten Korrelationsfunktionen verdeutlichen. In Abb. 5.6 (c) sind skalierte inkohärente intermediäre Streufunktionen  $F_s(q, t/\tau_s)$  verschiedener Kettenlänge mit  $\tau_s \approx 1\text{ ns}$  dargestellt, wobei die Wahl der Zeitkonstanten  $\tau_s$  die Lage von  $\beta_s$  im Tieftemperaturplateau sicherstellt. Es lässt sich ein zunehmend gestreckter Zerfall der ISF unter Zunahme der Kettenlänge erkennen. Dieses Verhalten findet sich in allen betrachteten Korrelationsfunktionen und spiegelt sich im Verlauf des Plateauwertes des Streckungsparameters  $\beta$  als Funktion der Kettenlänge wider. In den Abbildung 5.7 (c) + (d) sind beispielhaft  $\beta_s(N)$  und  $\beta_{oo}(N)$  dargestellt. Unter Zunahme der Kettenlänge ist im Bereich kurzer Ketten eine stetige Abnahme des Streckungsparameters zu beobachten, ab einer kritischen Kettenlänge von  $N \approx 30 - 40$  saturiert  $\beta(N)$ . Um den Kurvenverlauf zu beschreiben wird eine von Gl. (5.9) abgeleitete Beziehung definiert:

$$Q(N) = Q_\infty - \frac{K}{N + N^*} \quad (5.11)$$

Diese verallgemeinerte Dobkowski-Gleichung erlaubt eine zufriedenstellende Interpolation der Nicht-Exponentialität  $1 - \beta$ . Eine an die Daten entsprechend angepasste Funktion ist in Abb. 5.7 (c) + (d) eingezeichnet, die resultierenden Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.



**Abbildung 5.8:** (a) Aus Streufunktionen extrahierte Streckungsparameter  $\beta_s$  als Funktion des Drucks für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450\text{K}$ . (b) Streckungsparameter  $\beta_{oo}$  aus OCF des Bindungsvektors als Funktion des Drucks für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450\text{K}$ .

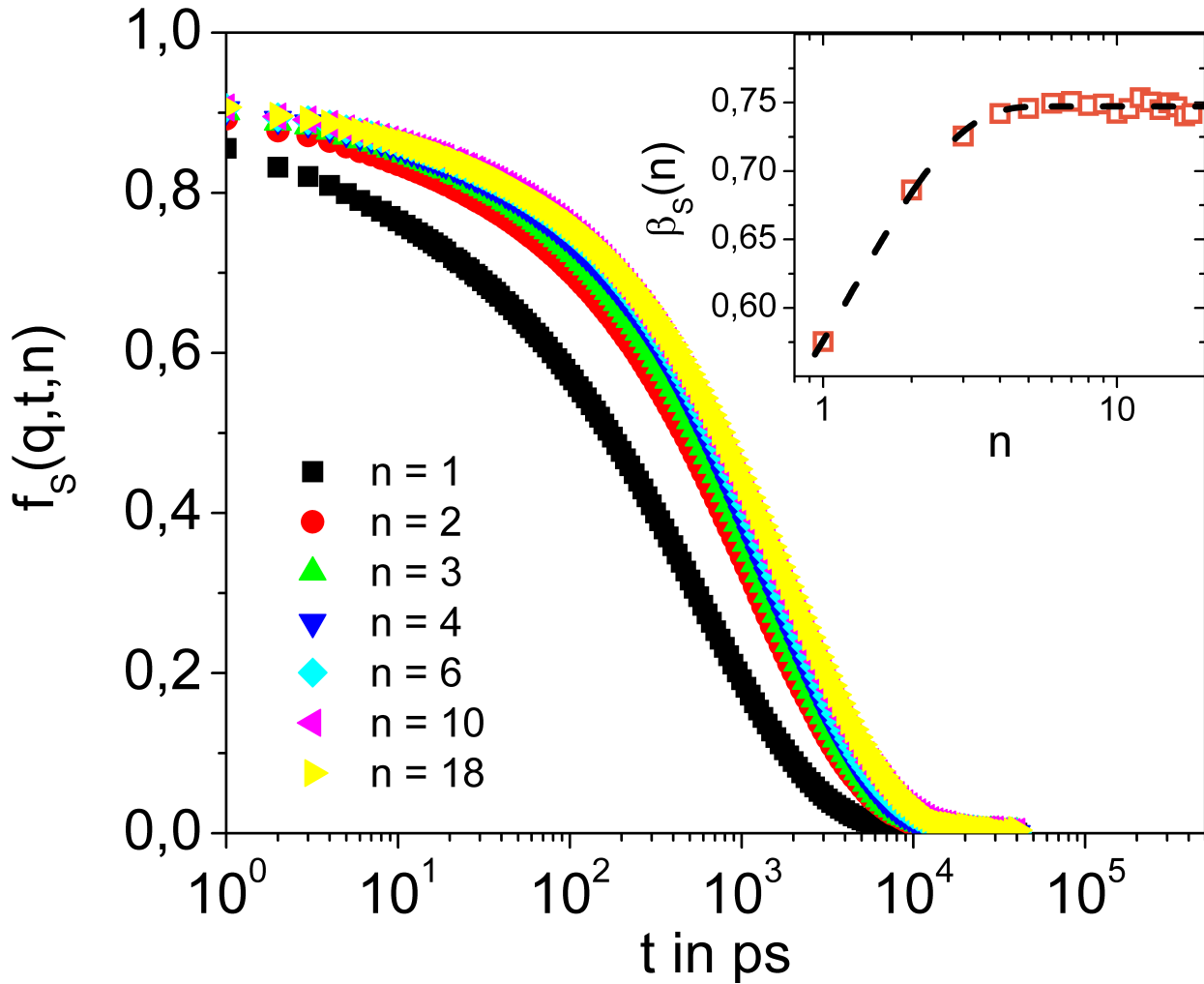


**Abbildung 5.9:** Streckungsparameter  $\beta_s$  und  $\beta_{oo}$  als Funktion der Kettenlänge bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 10000\text{bar}$ . Die gestrichelte Linie stellt eine an  $\beta_s$  angepasste generalisierte Dobkowski Gleichung (5.11) dar.

Die sich durch Anpassung von Gl. (5.10) an  $F_S(q, t)$  und  $F_2^{OO}(t)$  für verschiedene Drücke ergebenden Streckungsparameter sind in Abb. 5.8 für verschiedene Kettenlängen  $N$  als Funktion des Drucks  $p$  dargestellt. Unter Druckerhöhung ist eine Verringerung von  $\beta_s$  sowie  $\beta_{oo}$  zu erkennen. Beide Größen scheinen im Hochdruckbereich zu saturieren, dies wird für  $\beta_s$  durch Ausbildung eines entsprechenden Plateaus deutlich, welches für  $\beta_{oo}$  noch nicht vollständig etabliert ist. Weiterhin ist ersichtlich, dass der Wert des Streckungsparameters im Bereich hoher Drücke von der Kettenlänge abhängt. Um diese Abhängigkeit weiter zu analysieren, sind in Abb. 5.9  $\beta_s$  und  $\beta_{oo}$  für  $p = 10000\text{bar}$  als Funktion der Kettenlänge dargestellt. In beiden Fällen geht mit Zunahme der Kettenlänge eine Abnahme des Streckungsparameters einher. Der Verlauf von  $\beta_s(N)$  lässt sich durch Gl. (5.11) gut interpolieren, wodurch das Saturieren des Streckungsparameters bei einer Kettenlänge von  $N \approx 30 - 40$  nahegelegt wird. Für  $\beta_{oo}(N)$  ist eine Interpolation durch Gl. (5.11) aufgrund der nicht vollständig ausgebildeten Plateauwerte im Hochdruckbereich nur bedingt möglich, allerdings lässt sich gut ein zu  $\beta_s(N)$  qualitativ analoger Verlauf erkennen. Durch Vergleich der temperaturabhängigen Ergebnisse in Abb. 5.7 mit den druckabhängigen Ergebnissen in Abb. 5.8 und 5.9 sind qualitativ identische Effekte identifizierbar. So zeigt sich für Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung vergleichbares Verhalten, insbesondere stimmt der jeweilige Plateauwerte für  $\beta_s(N)$  und  $\beta_{oo}(N)$  aus Abb. 5.7 (c)+(d) gut mit dem jeweiligen Plateauwert aus Abb. 5.9 überein.

Abschließend wird auf die von Hodge [154] und Angell et al. [153] vermuteten Korrelation zwischen dem Temperaturverhalten der Zeitkonstanten und dem Verlauf der Relaxationsfunktion als Funktion der Zeit eingegangen. Die Analyse des Fragilitätsindex  $m$  in Abb. 5.4 liefert einen von der Kettenlänge unabhängigen Wert für  $m \neq m(N)$ . Im Gegensatz dazu zeigt sich für den Streckungsparameter in Abb. 5.7 eine ausgeprägte N-Abhängigkeit  $\beta = \beta(N)$ . Die in der Literatur diskutierte Verknüpfung von Fragilitätsindex  $m$  und Streckungsparameter  $\beta$  ist demzufolge zumindest für den vorliegenden Fall einer PPO-Schmelze nicht zu beobachten.

#### 5.1.1.2 Positionsaufgelöste Analyse von Streckungsparameter und Relaxationszeit



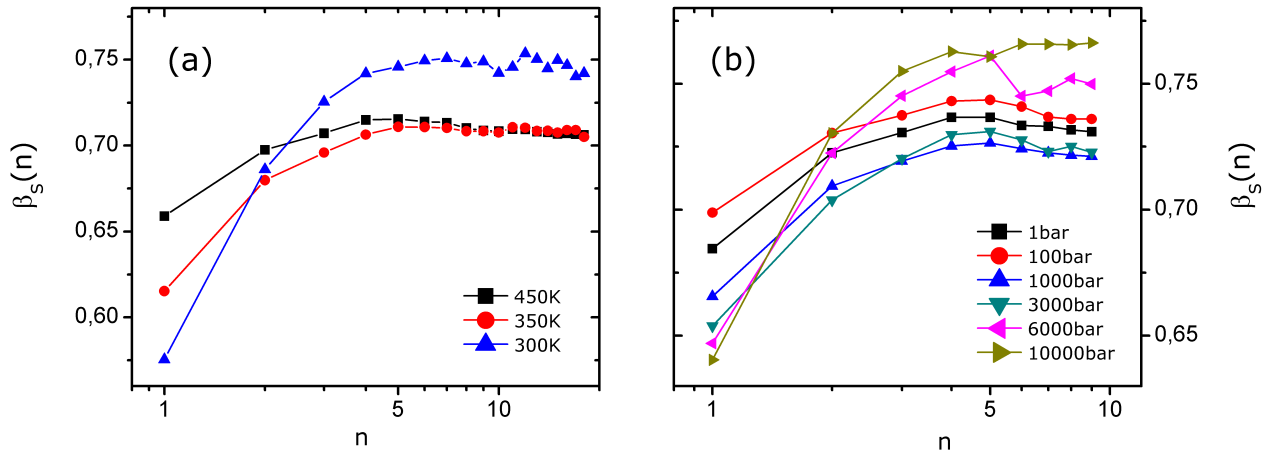
**Abbildung 5.10:** Positionsaufgelöste inkohärente intermediäre Streufunktion  $f_s(q, t, n)$  für Sauerstoffatome in  $\text{PPO}_{36}$  ( $T = 300\text{K}$ ,  $q = 9.13\text{nm}^{-1}$ ). Der Parameter  $n$  gibt den Abstand der aktuell betrachteten Wiederholungseinheit vom nächstgelegenen Kettenende an, siehe Text für Details. Die eingefügte Grafik zeigt den korrespondierenden positionsaufgelösten Streckungsparameter  $\beta_s(n)$ . Zur Interpolation der Daten wurde Gl. (5.12) verwendet.

Es stellt sich die Frage inwiefern die beobachtete Abhängigkeit des Streckungsparameters vom Molekulargewicht einer Verteilung von unterschiedlichen Mobilitäten entlang der Polymerkette geschuldet ist. So ist es beispielsweise denkbar, dass die Mobilität für Sauerstoffatome in Wiederholungseinheiten nahe einem Kettenende höher ist, als für solche in der Kettenmitte, analog zu entsprechenden Beobachtungen in Schmelzen aus Polyethylen [293]. Infolgedessen ist für lange Ketten, welche aus einer Vielzahl von Wiederholungseinheiten mit verschiedenen Mobilitäten aufgebaut sind, eine höhere Nicht-Exponentialität aufgrund der Superposition der individuellen Korrelationszerfälle zu erwarten. Um diesen Mittelungseffekt zu quantifizieren, wird die inkohärente intermediäre Streufunktion separat für jedes Sauerstoffatom entlang

der Polymerkette berechnet. Zur Charakterisierung der so erhaltenen positionsaufgelösten Streufunktionen  $f_s(q, t, n)$  wird der Parameter  $n$  eingeführt, welcher den Abstand der aktuell betrachteten Wiederholungseinheit vom nächstgelegenen Kettenende angibt. Für Endgruppen  $n_e$  gilt  $n = 1$ , die Kettenmitte  $n_m$  ergibt sich zu  $n = N/2$  bzw.  $n = (N + 1)/2$  im Fall geradzahlgiger bzw. ungeradzahlgiger Kettenlänge  $N$ . In Abb. 5.10 sind positionsaufgelöste Streufunktionen für PPO<sub>36</sub> bei einer Temperatur von 300K beispielhaft dargestellt. Ausgehend vom Kettenende  $n = 1$  zeigt sich bei Annäherung an die Kettenmitte  $n = 18$  eine zunehmende Verlangsamung im Zerfall der Korrelationsfunktion  $f_s(q, t, n)$ , welche schließlich saturiert. Folglich existieren verschieden mobile Bereiche entlang einer Kette und die Superposition der jeweiligen Beiträge verstärkt die Nicht-Exponentialität der Strukturrelaxation. Durch das Anpassen von KWW-Funktionen an die Streufunktionen ergeben sich positionsabhängige Streckungsparameter  $\beta_s(n)$ , die ebenfalls in Abb. 5.10 dargestellt sind. Für kleine  $n$  wächst  $\beta_s(n)$  mit dem Positionsparameter  $n$  an, während sich für große  $n$  ein Plateau ausbildet. Der Kurvenverlauf genügt näherungsweise folgender Beziehung:

$$\begin{aligned}\beta_s(n)|_{n \leq n_c} &= \beta_m - a_\beta(n - n_c)^4 - b_\beta(n - n_c)^6 \\ \beta_s(n)|_{n \geq n_c} &= \beta_m\end{aligned}\quad (5.12)$$

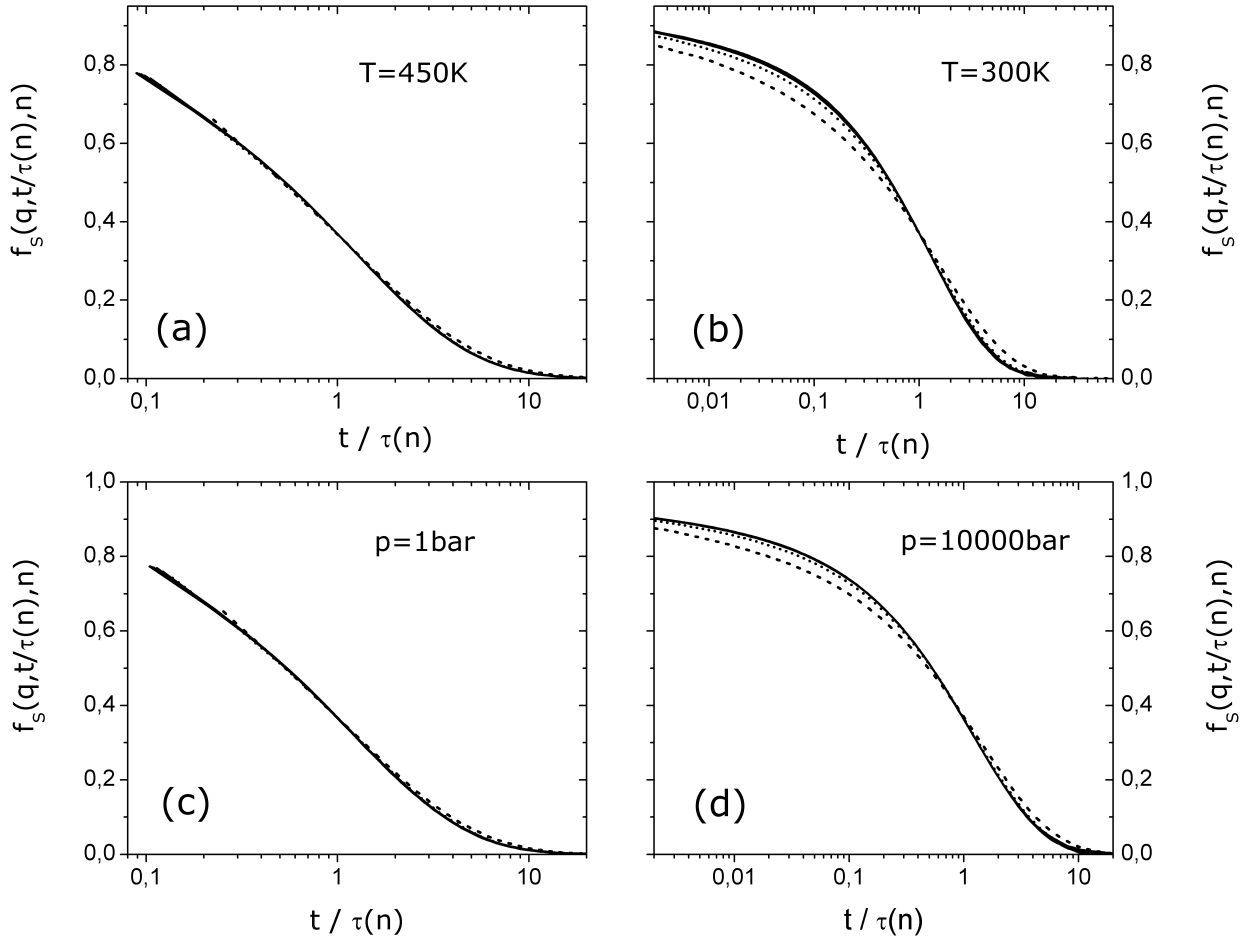
wobei  $n_c \approx 5$  den Übergang zwischen dem positionsabhängigen Bereich nahe der Kettenenden und dem konstanten Bereich im Ketteninneren charakterisiert. Es zeigt sich somit, dass Streufunktionen terminaler Wiederholungseinheiten einen gegenüber zentral in der linearen Sequenz gelegenen Wiederholungseinheiten gestreckteren Korrelationsabfall vorweisen.



**Abbildung 5.11:** Positions aufgelöster Streckungsparameter  $\beta_s(n)$  für  $N = 36$ . (a) Temperaturabhängigkeit ( $p = 1$  bar). (b) Druckabhängigkeit ( $T = 450$  K).

Um den Einfluss von Temperatur und Druck auf die Positionsabhängigkeit des Streckungsparameters zu veranschaulichen, ist  $\beta_s(n)$  in Abb. 5.11 (a) bei  $p = 1$  bar für verschiedene  $T$  und in Abb. 5.11 (b) bei  $T = 450$  K für verschiedene  $p$  dargestellt. Es zeigt sich ein qualitativ identischer Verlauf in allen Fällen, welcher durch einen Anstieg von  $\beta_s(n)$  im Bereich terminaler Wiederholungseinheiten und einem daran anschließenden konstanten Bereich gekennzeichnet ist. Die Lage des Übergangsbereichs ist innerhalb des analysierten Temperatur- und Druckfensters unabhängig von  $T$  und  $p$  und mit  $n_c \approx 5$  insbesondere identisch für den Fall von (a) Temperatur- und (b) Druckvariationen. Die Parameter  $T$  und  $p$  beeinflussen jedoch deutlich das Ausmaß der Aufspaltung zwischen  $\beta_{s,e}$  und  $\beta_{s,m}$ . Hierbei wirken sich Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung qualitativ ähnlich aus und führen jeweils zu einem höheren Grad der Entkopplung zwischen Kettenterminus und -mitte. Es zeigt sich stets ein durch Gl. (5.12) gut beschreibbarer Kurvenverlauf für alle  $N, T, p$ . Dieses Verhalten findet sich unabhängig von Kettenlänge, Temperatur und Druck auch in Orientierungskorrelationsfunktionen.

Zur direkten Veranschaulichung der Positionsabhängigkeit des Streckungsparameters sind in Abb. 5.12 positions aufgelöste Streufunktionen für hohe und niedrige  $T, p$  dargestellt. Hierbei wurden die Korrelationsfunktionen jeweils auf die durch Gl. (5.13) gegebene positionsabhängige Zeitkonstante  $\tau(n)$  skaliert, welche weiter unten ausführlich diskutiert wird. Im Fall hoher Temperatur und geringen Drucks (a)+(c) zeigt sich keine signifikante  $n$ -Abhängigkeit in  $f_s(q, t/\tau(n), n)$ . Die mit sinkender Temperatur und steigendem Druck verstärkte Aufspaltung zwischen  $\beta_{s,e}$  und  $\beta_{s,m}$ , zeigt sich für  $T = 300$  K in (b) und für  $p = 10000$  bar in (d) durch ein Abflachen des Kurvenverlaufs für  $f_s(q, t/\tau(n), n)$



**Abbildung 5.12:** Skalierte positionsaufgelöste inkohärente intermediäre Streufunktion  $f_s(q, t/\tau(n), n)$ . **(a)**  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$ ,  $N = 36$ . **(b)**  $T = 300\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$ ,  $N = 36$ . **(c)**  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$ ,  $N = 18$ . **(d)**  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 10000\text{bar}$ ,  $N = 18$ . Hierbei sind  $f_s(q, t, n = 1)$  gestrichelt,  $f_s(q, t, n = 2)$  gepunktet und die übrigen Korrelationsfunktionen mit durchgezogener Linie dargestellt.

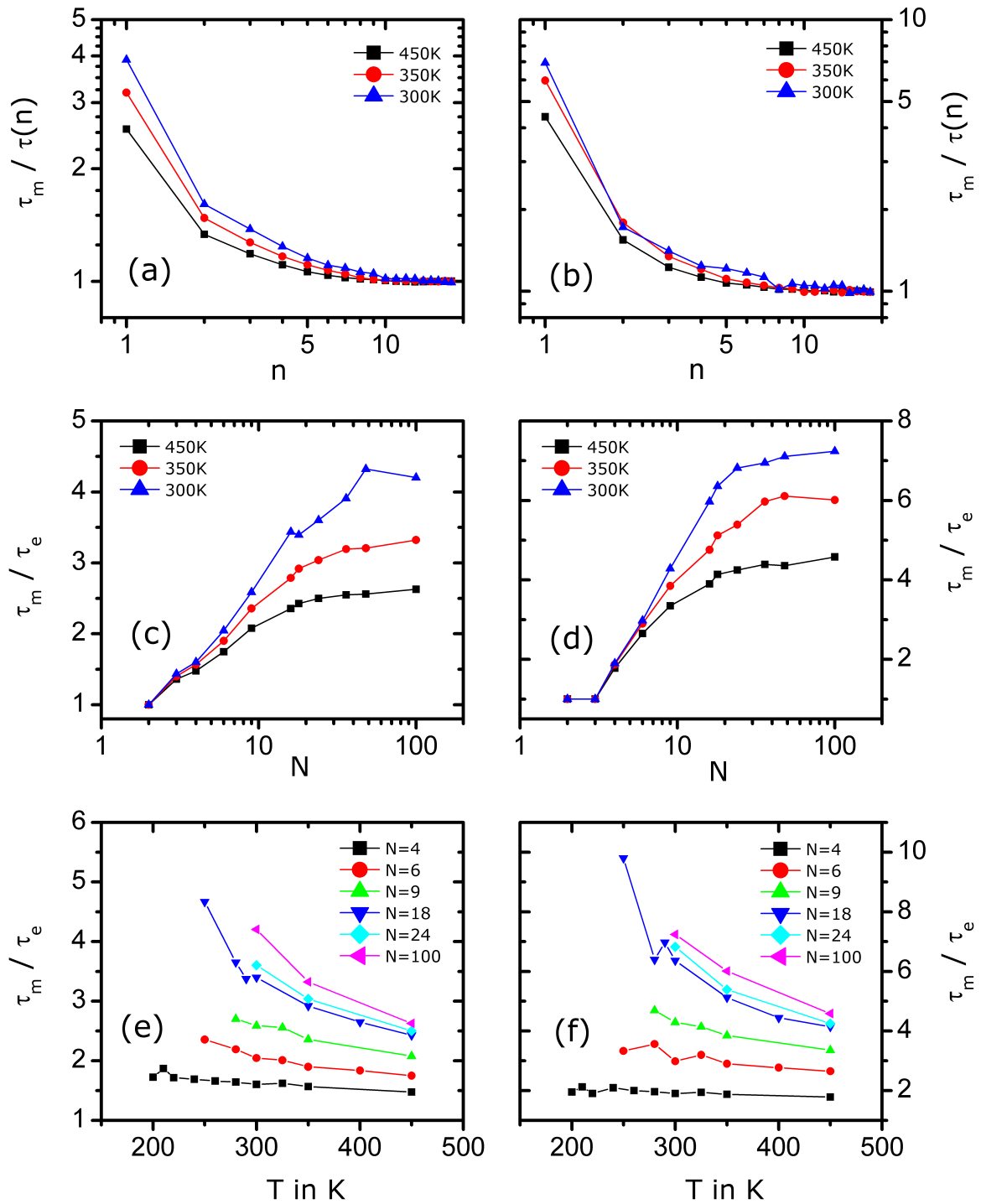
bei  $n = 1$  und  $n = 2$ . Hierbei sind  $f_s(q, t, n = 1)$  gestrichelt,  $f_s(q, t, n = 2)$  gepunktet und die übrigen Korrelationsfunktionen mit durchgezogener Linie dargestellt. Abb. 5.12 validiert somit das in Abb. 5.11 abgeleitete Verhalten des Streckungsparameters.

Um die Mobilität einer Wiederholungseinheit an der Position  $n$  zu quantifizieren, werden aus den Korrelationsfunktionen  $f_s(q, t, n)$  und  $f_{oo}(t, n)$  positionsabhängige Zeitkonstanten  $\tau_s(n)$  und  $\tau_{oo}(n)$  entsprechend

$$f_s(q, \tau(n), n) = \frac{1}{e} = f_{oo}(\tau(n), n) \quad (5.13)$$

bestimmt. In Abbildung 5.13 ist das Verhältnis der Zeitkonstanten  $\tau_m = \tau(n_m)$  in der Kettenmitte zur positionsabhängigen Zeitkonstanten  $\tau(n)$  für (a)  $f_s(q, t, n)$  und (b)  $f_{oo}(t, n)$  dargestellt. Ähnlich dem Verhalten des Streckungsparameters  $\beta(n)$ , zeigt sich auch für das Verhältnis der Zeitkonstanten  $\tau_m/\tau(n)$  im terminalen Bereich eine deutliche Abhängigkeit von der Kettenposition  $n$ . Für große  $n$  nähern sich die Zeitkonstanten zunehmend einander an, wobei der durch terminale Gruppen hervorgerufene beschleunigende Einfluss auf die Dynamik bis zu  $n \geq 10$  direkt nachgewiesen werden kann. Am Übergangsbereich  $n_c \approx 5$  des Streckungsparameters ergibt sich im beobachteten Temperaturbereich mit  $\tau_m/\tau(n) \approx 1,15$  eine lediglich geringe Abweichung der positionsabhängigen Zeitkonstanten gegenüber dem Wert im Kettenzentrum. Dies ist konsistent zur beobachteten Ausbildung eines Plateaus in  $\beta(n)$  für  $n \gtrsim n_c$ . Weiterhin zeigt sich unter Temperaturniedrigung eine zunehmende Entkopplung zwischen der Dynamik der Kettenenden sowie der Kettenmitte, welche für Daten aus OCF (b) größer ist als für ISF Daten (a). Zur weiteren Analyse dieser Entkopplung ist das Verhältnis  $\tau_m/\tau_e$  der Zeitkonstanten in der Kettenmitte und am Kettenende als Funktion der Kettenlänge  $N$  für (c)  $f_s(q, t, n)$  und (d)



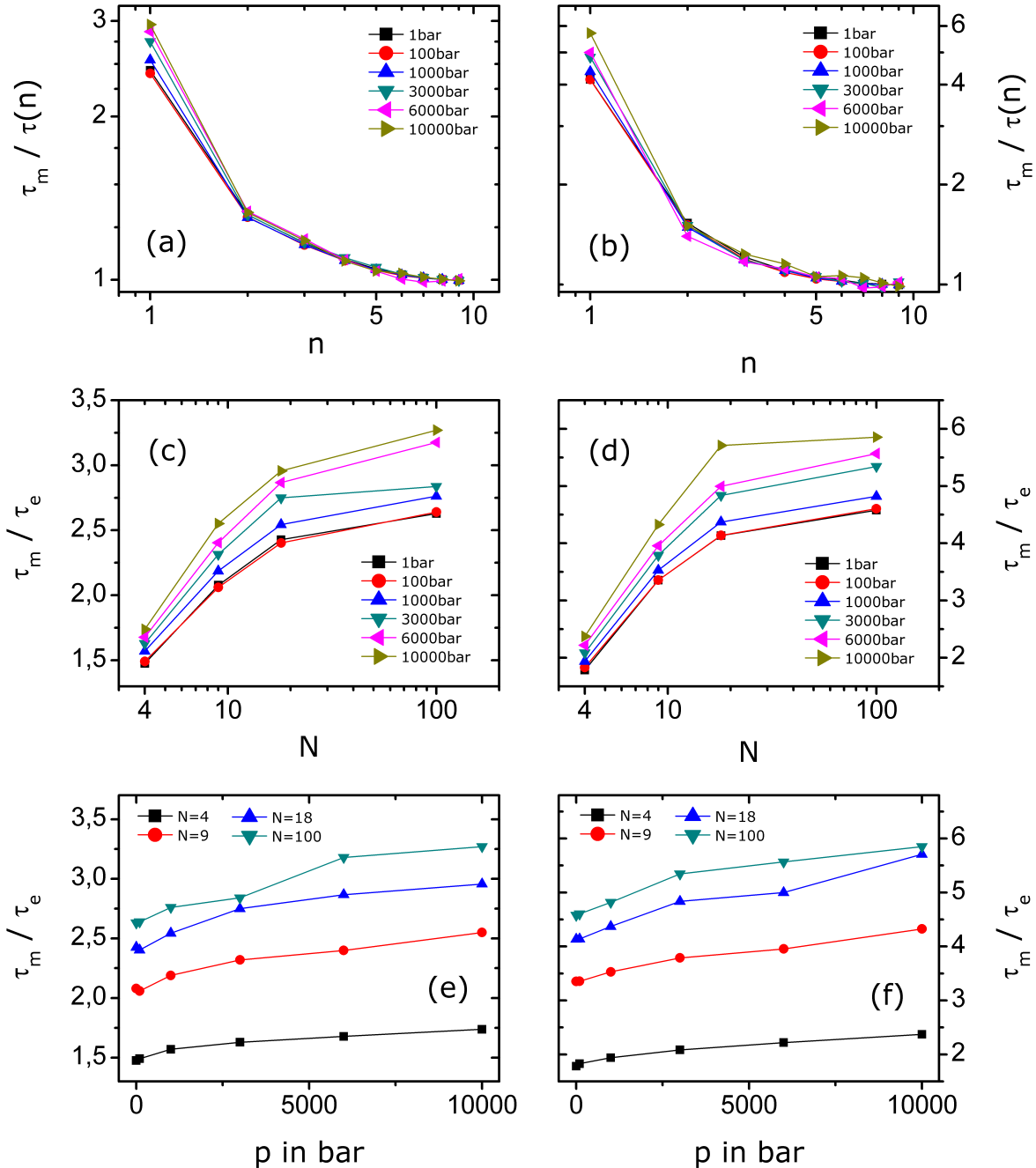


**Abbildung 5.13:** Positions aufgelöste Zeitkonstanten für verschiedene Temperaturen bei  $p = 1$  bar. Daten in (a),(c),(e) wurden aus Streufunktionen  $f_s(q, t, n)$ , Daten in (b),(d),(f) aus Orientierungskorrelationsfunktionen  $f_{oo}(t, n)$  extrahiert. (a)+(b) Verhältnis der in Gl. (5.13) definierten Zeitkonstanten  $\tau_m = \tau(n_m)$  in der Kettenmitte zur positionsabhängigen Zeitkonstanten  $\tau(n)$  für  $N = 36$ . (c)+(d) Verhältnis  $\tau_m / \tau_e$  der Zeitkonstanten in der Kettenmitte und am Kettenende als Funktion der Kettenlänge  $N$ . (e)+(f) Verhältnis  $\tau_m / \tau_e$  der Zeitkonstanten in der Kettenmitte und am Kettenende als Funktion der Temperatur  $T$ .

$f_{oo}(t, n)$  dargestellt. Im niedermolekularen Bereich<sup>3</sup> entkoppelt mit wachsender Kettenlänge die Dynamik der Kettenen-

<sup>3</sup> Im Fall des Dimers enthält die Kette lediglich 2 Sauerstoffatome und entsprechend nur einen Bindungsvektor  $\vec{e}_{oo}$ . Ein Unterscheiden zwischen Kettenende und Kettenmitte ist im Rahmen von ISF und OCF folglich nicht möglich. Für das Trimer ergeben sich 3 Sauerstoffatome woraus 2 Bindungsvektoren hervorgehen, eine Kettenmitte lässt sich somit nur für die ISF nicht aber für die OCF definieren.

den von der Dynamik im Ketteninneren zunehmend, bis sich schließlich ab einer Kettenlänge von  $N \approx 30$  ein Plateau ausbildet. An der Erhöhung des Plateauwertes mit sinkender Temperatur zeigt sich gut die zunehmende Entkopplung der terminalen und zentralen Dynamik unter Abkühlung. Ebenso ist zu erkennen, dass für die Orientierungsautokorrelation (d) der Entkopplungseffekt gegenüber der Streufunktion (c) verstärkt ist. Durch Auftragen von  $\tau_m/\tau_e$  als Funktion der Temperatur ist das Anwachsen des Entkopplungsgrads im Fall langer Ketten besonders deutlich ersichtlich. In (e) sind entsprechende Daten für  $f_s(q, t, n)$ , in (f) für  $f_{oo}(t, n)$  dargestellt.



**Abbildung 5.14:** Positions aufgelöste Zeitkonstanten für verschiedene Drücke bei  $T = 450K$ . Daten in (a),(c),(e) wurden aus Streufunktionen  $f_s(q, t, n)$ , Daten in (b),(d),(f) aus Orientierungskorrelationsfunktionen  $f_{oo}(t, n)$  extrahiert. (a)+(b) Verhältnis der in Gl. (5.13) definierten Zeitkonstanten  $\tau_m = \tau(n_m)$  in der Kettenmitte zur positionsabhängigen Zeitkonstanten  $\tau(n)$  für  $N = 18$ . (c)+(d) Verhältnis  $\tau_m/\tau_e$  der Zeitkonstanten in der Kettenmitte und am Kettenende als Funktion der Kettenlänge  $N$ . (e)+(f) Verhältnis  $\tau_m/\tau_e$  der Zeitkonstanten in der Kettenmitte und am Kettenende als Funktion des Drucks  $p$ .

Um zu überprüfen inwieweit das in Abb. 5.13 für verschiedene Temperaturen dargestellte Verhalten der positionsabhängigen Relaxationszeit auch bei Variation des Drucks gültig ist, sind in Abb. 5.14 die entsprechenden Größen für verschiedene  $p$  veranschaulicht. Es zeichnet sich ein qualitativ analoges Verhalten in allen Observablen ab, insbesondere ist eine zunehmende Entkopplung von Kettenterminus und -mitte unter Druckzunahme feststellbar. Dies verifiziert die im Rahmen von Abb. 5.11 und 5.12 bereits naheliegende Analogie zwischen Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung<sup>4</sup>. Unter Betrachtung von Abb. 5.10-5.14 zeigt sich, dass das bei hoher Temperatur und geringem Druck weitestgehend homogene System unter Abkühlung bzw. Druckerhöhung zunehmend in 2 dynamisch heterogene Spezies separiert, zum einen hochmobile terminale Gruppen und zum anderen kettenmittige Wiederholungseinheiten geringer Mobilität. Dieses Verhalten der Dynamik weist somit teilweise Parallelen zu einem System aus Weichmacher in einer weniger mobilen Matrix auf.

Diese Betrachtungen verdeutlichen den Einfluss einer Verteilung unterschiedlicher Mobilitäten entlang einer Polymerkette auf die Nicht-Exponentialität, jedoch ist dieser Superpositionseffekt nicht die alleinige Ursache für das Auftreten von  $\beta < 1$  und von  $\beta(N)$ . Dies zeigt sich durch Analyse der positions aufgelösten Korrelationsfunktionen  $f_s(q, t, n)$  und  $f_{OO}(t, n)$ , welche von einem Mittelungsprozess über verschiedene Mobilitäten entlang der Kette unbeeinflusst sind. Die Streckungsparameter  $\beta_e = \beta(n = n_e)$  und  $\beta_m = \beta(n = n_m)$ , welche ein Maß für die Nicht-Exponentialität der Korrelationsfunktionen am Kettenende und in der Kettenmitte darstellen, sind in Abb. 5.7 (c) + (d) im Tieftemperaturregime als Funktion der Kettenlänge veranschaulicht. Es ist klar zu erkennen, dass für terminale sowie zentrale Wiederholungseinheiten die Relaxation mit wachsender Kettenlänge zunehmend gestreckt verläuft. Dieser Sachverhalt wird in Kap. 5.1.2 aufgegriffen und innerhalb des sogenannten heterogenen Szenarios diskutiert und auf intermolekulare Effekte zurückgeführt.

Es sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass bei der Berechnung der Korrelationsfunktionen, wie bereits im Zusammenhang mit Gl. (5.3) erwähnt, über alle Moleküle sowie über eine Vielzahl verschiedener Zeitaufpunkte gemittelt wurde. Falls, abgesehen von den bereits diskutierten positionsabhängigen Effekten, eine räumlich heterogene Dynamik vorliegt, d.h. Bereiche hoher und geringer Mobilität existieren, so führt dies zu einem gestreckt exponentiellen Verhalten, welches auch in den positions aufgelösten Korrelationsfunktionen zu beobachten ist. Für eine Analyse der räumlichen und zeitlichen Struktur der Dynamik sei auf Kap. 5.1.2 verwiesen.

### 5.1.1.3 Kettenlängenabhängigkeit der Konformation und Dichte

Um der Frage nachzugehen, inwieweit die in Kapitel 5.1.1.1 dargestellte Kettenlängenabhängigkeit dynamischer Größen auf strukturelle Einflüsse zurückgeführt werden kann, werden nachfolgend die Kettenkonformation sowie die Dichte für verschiedene  $N$  betrachtet. Information über die Gestalt einer Kette lässt sich aus der relativen Orientierung der Bindungsvektoren  $\vec{e}_{OO}$  zueinander gewinnen, wobei  $\vec{e}_{OO}$  ein O-O Verbindungsvektor zwischen 2 intramolekular, d.h. entlang der linearen Sequenz, benachbarten Sauerstoffatomen bezeichnet (vgl. Kap. 5.1.1.1). Um die Position eines Bindungsvektors innerhalb der Kette anzugeben, wird der Parameter  $n$  aus dem vorangegangenen Kapitel verwendet, entsprechend ergibt sich  $\vec{e}_n \equiv \vec{e}_{OO}(n)$  als normierter Verbindungsvektor der Wiederholungseinheiten  $n$  und  $n + 1$ . Die relative Orientierung der so definierten Rückgratvektoren ist durch die Korrelationsfunktionsfunktion

$$B(\delta n) = \langle \vec{e}_n \cdot \vec{e}_{n+\delta n} \rangle \quad (5.14)$$

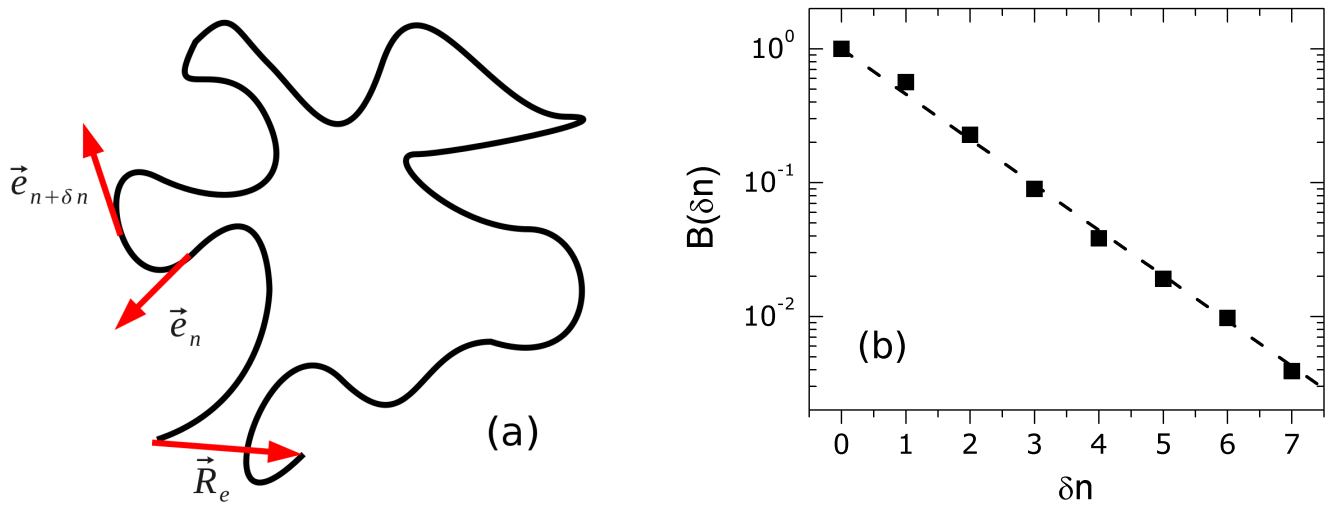
in Abhängigkeit des Abstandes  $\delta n$  entlang der Kette gegeben. In Abbildung 5.15 (b) ist  $B(\delta n)$  beispielhaft für PPO<sub>36</sub> bei  $T = 450K$  dargestellt, wobei sichergestellt wurde, dass sich für hinreichend lange Ketten quantitativ identische Ergebnisse, unabhängig von  $N$  ergeben. Es ist ersichtlich, dass in Einklang mit der Erwartung für eine Gauß'sche Kette [157, 216] die Richtungskorrelation exponentiell mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten zwischen den betrachteten Bindungsvektoren zerfällt. Entsprechend Gl. (4.56) gilt:

$$B(\delta n) = \exp\left(-\frac{\delta n}{\delta n_{ps}}\right) \quad (5.15)$$

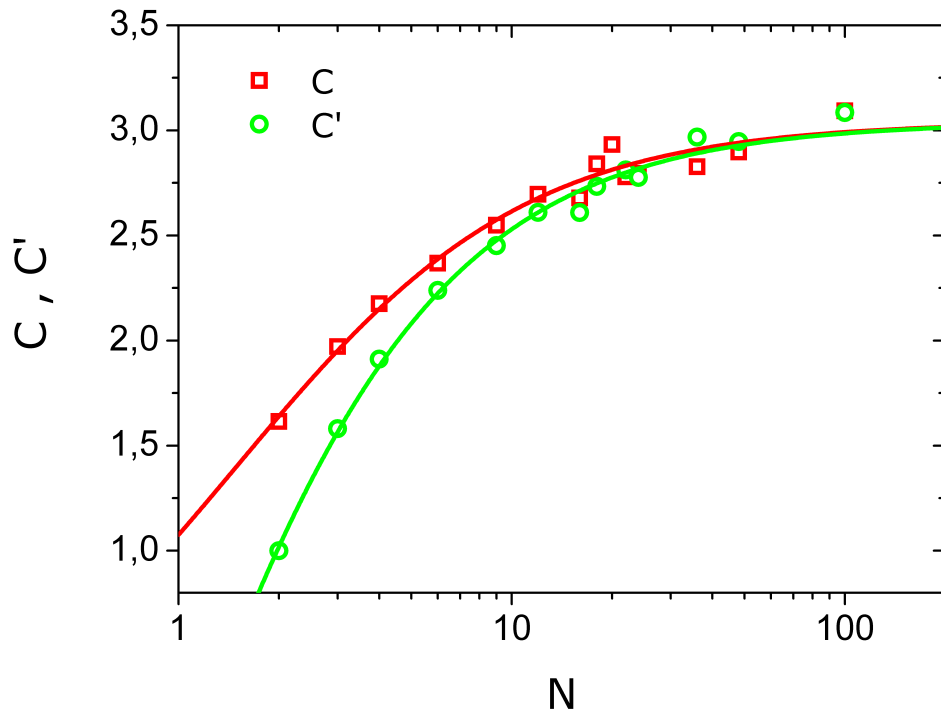
Eine optimale Interpolation der Daten ist für  $\delta n = 1,28$  gegeben. Dieser geringe Wert liegt vornehmlich in der Tatsache begründet, dass die chemische Substruktur einer Wiederholungseinheit 3 chemische Bindungen  $[\vec{e}_{OC}, \vec{e}_{CC}, \vec{e}_{CO}]$  aufweist,

<sup>4</sup> Es gilt dabei festzuhalten, dass die Glasdynamik sensitiver auf Temperatur- als auf Druckeffekte reagiert. Dies ist konsistent mit Arbeiten von Alba-Simionesco et al. [275] wodurch die Temperatur als maßgeblicher Kontrollparameter des Glasübergangs identifiziert wird.

s. Abb. 5.1. Mit der mittleren Monomerlänge  $b = 3,19\text{\AA}$  ergibt sich die Persistenzlänge zu  $l_{ps} = b \cdot \delta n_{ps} = 4,08\text{\AA}$ .

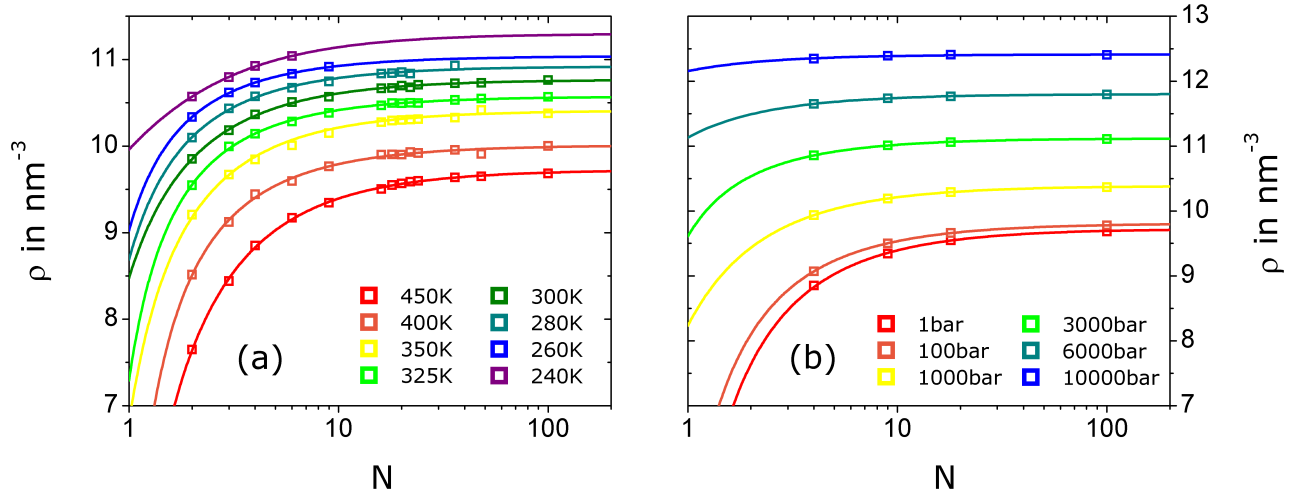


**Abbildung 5.15:** (a) Schematische Darstellung einer Polymerkette, in rot sind der End-zu-End Vektor sowie 2 um  $\delta n$  verschobene Bindungsvektoren gezeigt. (b) Korrelationsfunktion  $B(\delta n)$  der relativen Orientierung der Bindungsvektoren entlang der linearen Sequenz für PPO<sub>36</sub> bei  $T = 450\text{K}$ . Die gestrichelte Linie stellt einen Fit entsprechend eines exponentiellen Zerfalls nach Gl. (5.15) dar.



**Abbildung 5.16:** Charakteristisches Verhältnis unter Berücksichtigung der Endgruppen:  $C(N)$ , sowie unter Vernachlässigung der Endgruppen:  $C'(N)$ . Die eingezeichneten Kurven stellen Interpolationen durch Gl. (5.11) dar.

Eine weitere Möglichkeit die Struktur eines Polymers zu erfassen, ergibt sich durch das in Kapitel 4.2.1.3 eingeführ-



**Abbildung 5.17:** Monomerdichte  $\rho(N)$  für (a) verschiedene Temperaturen bei  $p = 1\text{bar}$  und (b) verschiedene Drücke bei  $T = 450\text{K}$ . Die Daten wurden mit Hilfe der verallgemeinerten Dobkowski-Gleichung (5.11) interpoliert.

te charakteristische Verhältnis  $C(N)$ , welches ein Maß für die Aufweitung der Kette aufgrund von Korrelationseffekten darstellt und folgendermaßen definiert ist:

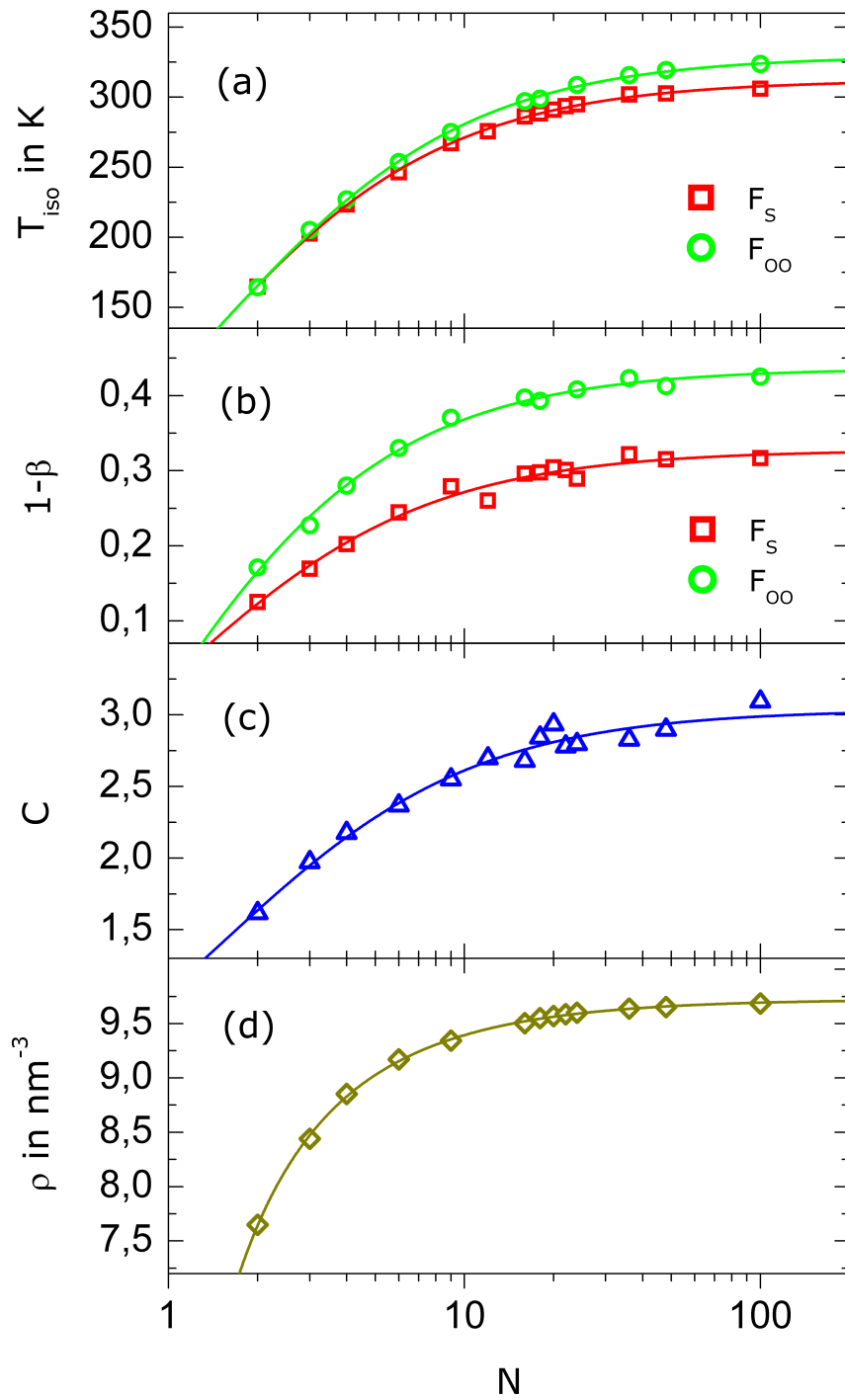
$$C(N) = \frac{R_e^2}{\sum_i b_i^2} \quad (5.16)$$

Hierbei sind  $R_e$  und  $b_i$  die Beträge des End-zu-End Vektors sowie der korrespondierenden Bindungsvektoren. Nachfolgend wird der End-zu-End Vektor als Differenzvektor der terminalen Kohlenstoffatome aufgefasst, die Endgruppen werden in  $C(N)$  somit explizit berücksichtigt. Im Gegensatz dazu wird durch Wahl des End-zu-End Vektors als Differenzvektor der terminalen Sauerstoffatome der Effekt durch die Kettenende in  $C'(N)$  ausgeblendet. In Abbildung 5.16 sind die Größen  $C(N)$  und  $C'(N)$  als Funktion der Kettenlänge für  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$  dargestellt. In beiden Fällen ist ein qualitativ ähnliches Verhalten zu erkennen, insbesondere bildet sich nach einem stetigen Anstieg im niedermolekularen Bereich ab  $N \approx 30 - 40$  ein Plateau mit  $C_\infty \approx 3,04 \approx C'_\infty$  aus. Eine zufriedenstellende Interpolation der Daten ist durch die verallgemeinerte Dobkowski-Gleichung (5.11) gegeben, die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Das charakteristische Verhältnis lässt sich im Grenzfall langer Ketten auch im Rahmen des Modells von Kratky-Porod [163] gemäß Gl. (4.57) aus der Persistenzlänge  $l_{ps}$  sowie der Bindungslänge  $b$  berechnen. In zufriedenstellender Übereinstimmung mit den Daten aus der Analyse des End-zu-End Vektors ergibt sich:  $C_\infty = 2l_{ps}/b = 2\delta n_{ps} = 2,56$ .

Eine weitere strukturbeschreibende Größe ist durch die Monomerdichte  $\rho(N)$  gegeben. Diese ist als Funktion der Kettenlänge in Abb. 5.17 (a) für verschiedene Temperaturen bei  $p = 1\text{bar}$ , sowie in Abb. 5.17 (b) für verschiedene Drücke bei  $T = 450\text{K}$  veranschaulicht. Das Verhalten ist dabei für alle dargestellten  $p$  und  $T$  qualitativ identisch. Ausgehend vom niedermolekularen Bereich steigt die Dichte unter Zunahme der Kettenlänge kontinuierlich an, bis selbige im Bereich  $N \approx 30 - 40$  den polymeren Grenzwert erreicht und saturiert. Die verallgemeinerte Dobkowski-Gleichung (5.11) bietet eine zufriedenstellende Beschreibung der beobachteten Kettenlängenabhängigkeit, die entsprechenden Parameter im Fall  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$  sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

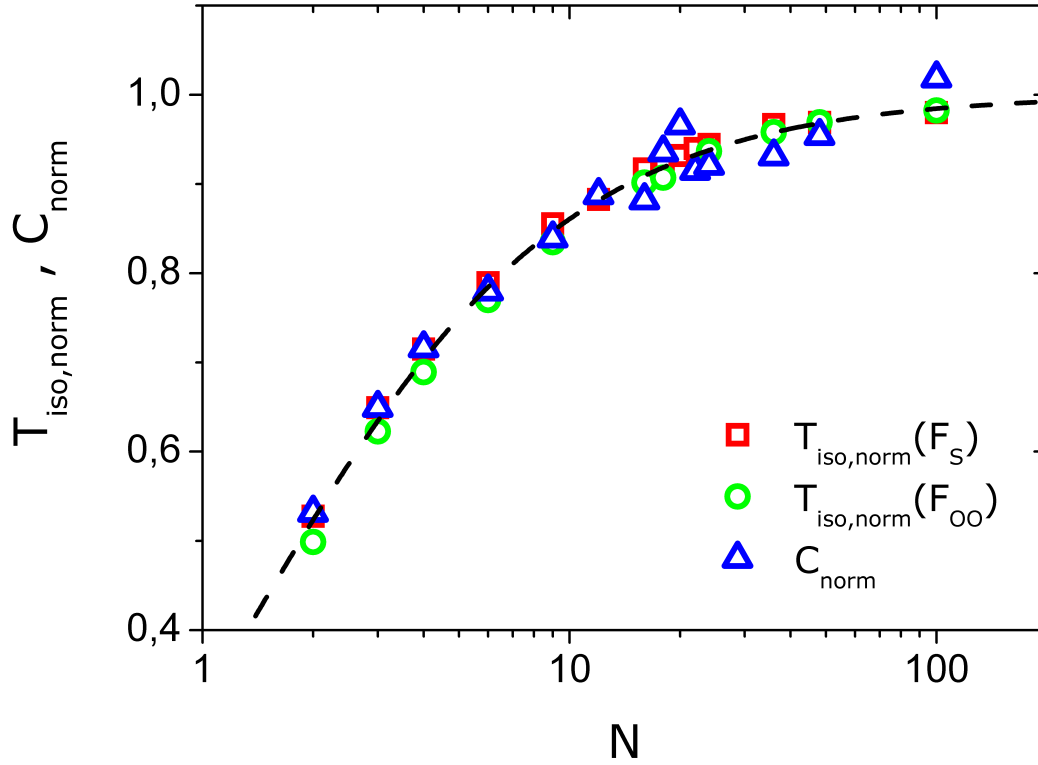
#### 5.1.1.4 Vergleich der Kettenlängenabhängigkeit dynamischer und struktureller Größen

Die im Rahmen von Kap. 5.1.1.1 und Kap. 5.1.1.3 dargestellten dynamischen und strukturellen Größen weisen vergleichbare Kettenlängenabhängigkeiten auf. Aus diesem Grund wird nachfolgend eine direkte Gegenüberstellung der Daten vorgenommen, um einerseits Korrelationen aufzuzeigen, sowie andererseits die bisher getrennt dargestellten Ergebnisse zur Dynamik und Struktur in einen gesamtheitlichen Kontext zu stellen und die daraus folgenden Schlussfolgerungen selbstkonsistent zu diskutieren. In Kapitel 5.1.1.1 wurden als wesentliche, die Dynamik kennzeichnende Größen, isokinetische Punkte  $T_{iso}$  sowie Streckungsparameter  $\beta$  als Funktion der Kettelänge betrachtet. Strukturbeschreibende Größen wurden im vorangegangenen Kapitel hauptsächlich durch Analyse des charakteristischen Verhältnisses  $C$  und der Monomerdichte  $\rho$  für variables  $N$  studiert. Die Kettenlängenabhängigkeit dieser Observablen offenbart große Gemeinsamkeiten, so findet sich im niedermolekularen Bereich ein mit  $N$  zunehmender Anstieg, während sich im hochmolekularen Bereich ab  $N \approx 30 - 40$  ein Plateau ausbildet. Des Weiteren ist in allen Fällen eine quantitativ sehr gute



**Abbildung 5.18:** Vergleich der Kettenlängenabhängigkeit von Dynamik und Struktur kennzeichnenden Größen. **(a)** Iso-kinetische Punkte  $T_{iso}$  ( $\tau = 1\text{ns}$ ) für Translation und Rotation, jeweils bestimmt aus der inkohärenten intermediären Streufunktion  $F_S$  und der Autokorrelationsfunktion des Rückgratvektors  $F_{OO}$ . **(b)** Nicht-Exponentialität  $1 - \beta$  im Tieftemperaturlimit für Translation und Rotation, extrahiert aus  $F_S$  und  $F_{OO}$ . **(c)** Charakteristisches Verhältnis  $C$  unter Berücksichtigung der Endgruppen. **(d)** Monomerdichte  $\rho$  für  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$ . Die eingezeichneten Kurven stellen Anpassungen mit der verallgemeinerten Dobkowski-Gleichung dar, s. Gl. (5.11) sowie Tab. 5.1.

Interpolation mit Hilfe der verallgemeinerten Dobkowski-Gleichung gegeben, s. Gl. (5.11). Abb. 5.18 stellt die genannten Observablen in der Übersicht dar. Die Dynamik kennzeichnenden Größen sind in (a) und (b) veranschaulicht. Bei der Bestimmung von  $T_{iso}$  und  $\beta$  wurden translative Bewegungen durch Analyse der intermediären inkohärenten Streufunktion  $F_S$  und rotative Bewegungen durch Studium der Autokorrelationsfunktion des Rückgratvektors  $F_{OO}$  betrachtet. Die in (a)



**Abbildung 5.19:** Korrelation zwischen Dynamik und Struktur. Dargestellt sind normierte isokinetische Punkte  $T_{iso,norm}(\tau = 1ns)$  für Translation und Rotation, bestimmt aus  $F_S$  und  $F_{OO}$ , sowie das normierte charakteristische Verhältnis  $C_{norm}$ .

dargestellten isokinetischen Punkte korrespondieren zu Zeitkonstanten von 1ns. Die in (b) gezeigte Nicht-Exponentialität entspricht dem Tieftemperaturlimit, vgl. Abb. 5.7. Die strukturebeschreibenden Größen  $C$  und  $\rho$  finden sich (c) und (d). Die Dichte bezieht sich hierbei auf  $T = 450K$ ,  $p = 1bar$ . Die eingezeichneten Kurven stellen Anpassungen mit der verallgemeinerten Dobkowski-Gleichung dar, die entsprechenden Parameter sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Um die vergleichbare Kettenlängenabhängigkeit von Dynamik und Struktur eingehender zu studieren, ist es sinnvoll normierte Größen gemäß

$$Q_{norm} = \frac{Q(N)}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{K/Q_{\infty}}{N + N^*} \quad (5.17)$$

zu betrachten. Die in Tab. 5.1 aufgeführten Parameter der so skalierten Observablen weisen — insbesondere für  $T_{iso,norm}$  und  $C_{norm}$  — ähnliche Werte auf. Hierdurch tritt formal ein identischer Einfluss des Polymerisationsgrads auf diese Größen zutage. Das um einen Wert von  $\approx 1,5$  schwankende Verhältnis  $K/Q_{infy}$  beschreibt das Krümmungsverhalten der verallgemeinerten Dobkowski-Gleichung und ist ein Maß für den Einfluss der Kettenlänge auf die betrachtete Observable. Der Korrekturparameter fluktuiert um  $N^* \approx 1,3$  und weist somit eine lediglich geringe Abweichung gegenüber der von Fox & Flory vorgeschlagenen Gl. (5.8) auf. Um die Korrelation der isokinetischen Punkte sowie des charakteristischen Verhältnisses ohne jegliche Fitprozedur zu veranschaulichen, sind diese in Abb. 5.19 normiert dargestellt. In Übereinstimmung mit den soeben diskutierten und in Tab. 5.1 gelisteten Parametern lässt sich erkennen, dass die Daten im Rahmen der Fehlergrenzen identisch sind. Dies unterstreicht die Verbindung von Dynamik und Struktur und bestätigt die latente Korrelation der beiden Größen. Ein wichtiger Aspekt in der N-Abhängigkeit von  $T_{iso}$  und  $C$  lässt sich in Abb. 5.19 gut erkennen, so saturieren beide Observablen ab einer kritischen Kettenlänge von  $N \approx 30 - 40$ . Dies deutet darauf hin, dass die segmentelle Relaxation genau dann unabhängig vom Polymerisationsgrad wird, wenn die Konformation der Kette die Charakteristik eines Gauss'schen Knäuels aufweist, angezeigt durch Erreichen des Grenzwertes  $C_{\infty}$ . Diese Beobachtung ist konsistent mit Arbeiten von Sokolov et al. [146]. In Vorwegnahme auf die in Kap. 5.1.3.4 präsentierten Ergebnisse, sei an dieser Stelle erwähnt, dass die von Rössler et al. [149] und Cowie [148] propagierte Vermutung, dass die Kettenlängenabhängigkeit der Strukturrelaxation mit Erreichen des Verschlaufungslimit verschwindet, nicht bestätigt werden kann. So offenbaren beispielsweise die in Kap. 5.1.3.4, Abb. 5.56 (a) sowie Abb. 5.60 dargestellten Daten nur die allmähliche Ausbildung von Verschlaufungen über einen breiten Kettenlängenbereich. Das Verschlaufungslimit wird im



betrachteten Parameterbereich nicht erreicht, weshalb die Ideen von Rössler und Cowie nicht weiter betrachtet werden.

Die Kettenlängenabhängigkeit der segmentellen Relaxation verschwindet sobald die Kettenstatistik Gaussverhalten aufweist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit experimentellen sowie theoretischen Arbeiten aus der Literatur [146, 150, 294] und gestattet die Beantwortung der innerhalb der Polymergemeinde kontrovers diskutierte Frage “Wann wird ein Molekül zu einem Polymer?” [146].

#### 5.1.1.5 Analyse der Kettenlängenabhängigkeit mit Hilfe der Freie Volumen Theorie

Um die zugrundeliegende Korrelation von  $\alpha$ -Relaxation und Kettenkonformation eingehender zu untersuchen, wird innerhalb dieses Kapitels insbesondere der Einfluss von zusätzlichem freien Volumen um die Kettenenden betrachtet. Ziel ist es die Abnahme der Monomerdichte und die Beschleunigung der segmentellen Relaxation auf Effekte terminaler Gruppen zurückzuführen. Hierzu wurden die Daten im Rahmen der *Freie Volumen Theorie* (FVT) [139] analysiert. Die empirische Doolittle-Gleichung [271, 272]

$$\ln \tau_s = \ln A + \frac{B}{f} \quad (5.18)$$

führt das Verhalten der Relaxationszeit  $\tau_s$  auf das relative freie Volumen  $f$  zurück.  $A$  und  $B$  sind dabei empirisch zu bestimmende Parameter, für den sogenannten Überlapp-Parameter wird eine Wert nahe  $B \approx 1$  erwartet. Im Fall von Temperatur- bzw. Druckvariationen gilt:

$$f_T = \frac{v_T - v_0}{v_0} \quad (5.19)$$

$$f_p = \frac{v_p - v_\infty}{v_\infty} \quad (5.20)$$

Hierbei ist  $v_T$  das Volumen pro Monomer bei der Temperatur  $T$  ( $p = 1\text{bar}$ ),  $v_p$  das Monomervolumen beim Druck  $p$  ( $T = 450\text{K}$ ) und  $v_0$  bzw.  $v_\infty$  die jeweiligen Grenzwerte des Monomervolumens für  $T = 0$  bzw.  $p \rightarrow \infty$ . Das Monomervolumen ist identisch mit dem Kehrwert der in Abb. 5.17 dargestellten Monomerdichte,  $v = 1/\rho$ .

Abb. 5.20 zeigt die Kettenlängenabhängig des Monomervolumens (in  $\text{nm}^3$ ) für verschiedene  $T$  bzw.  $p$ . Für  $v_T$  offenbart sich folgender, bereits von Doolittle vorgeschlagener Zusammenhang:

$$\ln v_T(N) = \frac{a_T(T)}{N} + b_T(T) \quad (5.21)$$

welcher sich ebenso auch für  $v_p$  findet:

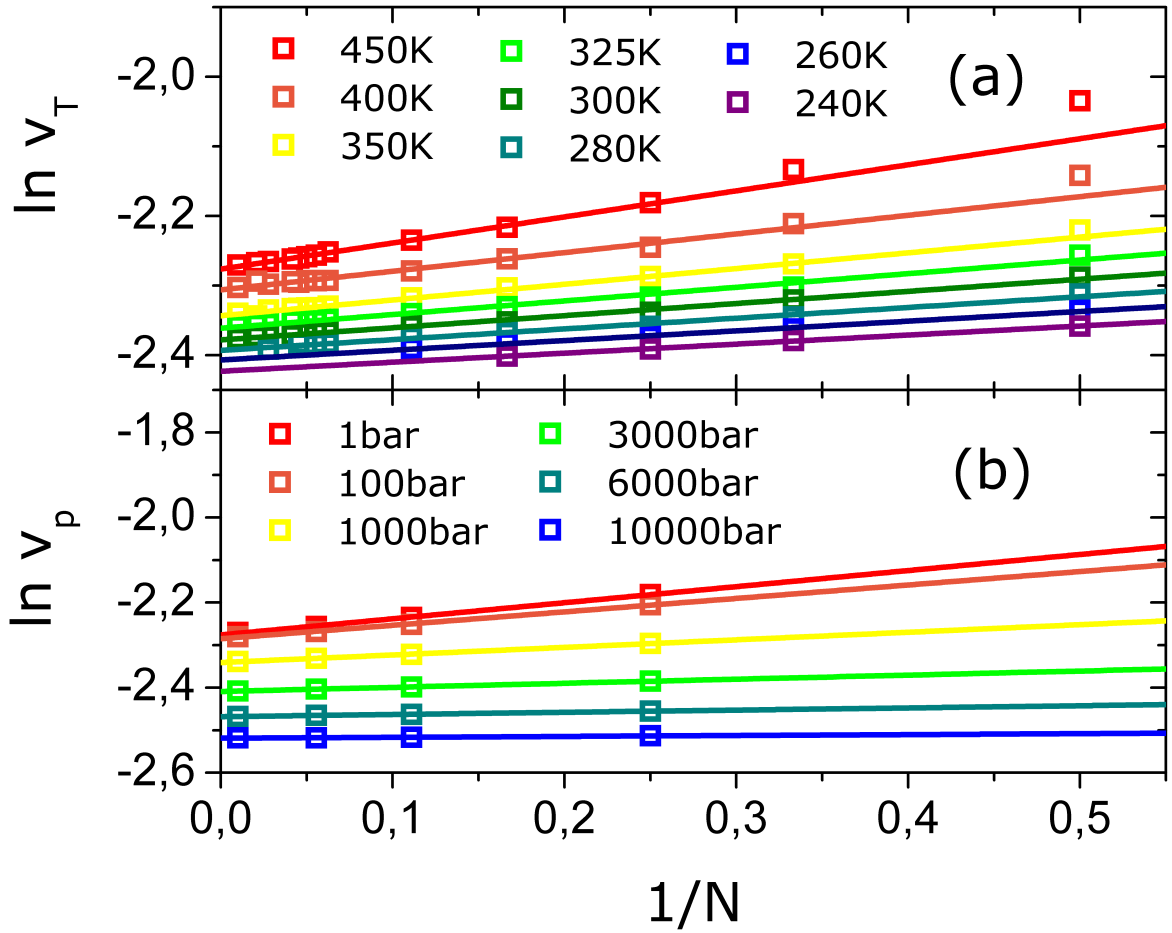
$$\ln v_p(N) = \frac{a_p(p)}{N} + b_p(p) \quad (5.22)$$

Zur Bestimmung des Monomervolumens am absoluten Nullpunkt  $v_0$ , sowie für den Grenzfall unendlich hohen Drucks  $v_\infty$ , sind  $v_T$  und  $v_p$  entsprechend zu extrapolieren. Hierzu wird die Temperaturabhängigkeit der Parameter  $a_T$  und  $b_T$ , sowie die Druckabhängigkeit der Parameter  $a_p$  und  $b_p$  untersucht. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 5.21 dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Daten für  $a_T$  und  $b_T$  mit den von Doolittle dafür vorgeschlagenen Funktionen:

$$\begin{aligned} \ln a_T &= c_1 T + c_2 \\ b_T &= c_3 T + c_4 \end{aligned} \quad (5.23)$$

Die druckabhängigen Parameter  $a_p$  und  $b_T$  folgen einem gestreckt exponentiellen Verlauf, welcher sich wie folgt parametrisieren lässt:

$$\begin{aligned} a_p &= k_1 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{p}{k_2} \right)^{k_3} \right] + k_4 \\ b_p &= k_5 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{p}{k_6} \right)^{k_7} \right] + k_8 \end{aligned} \quad (5.24)$$



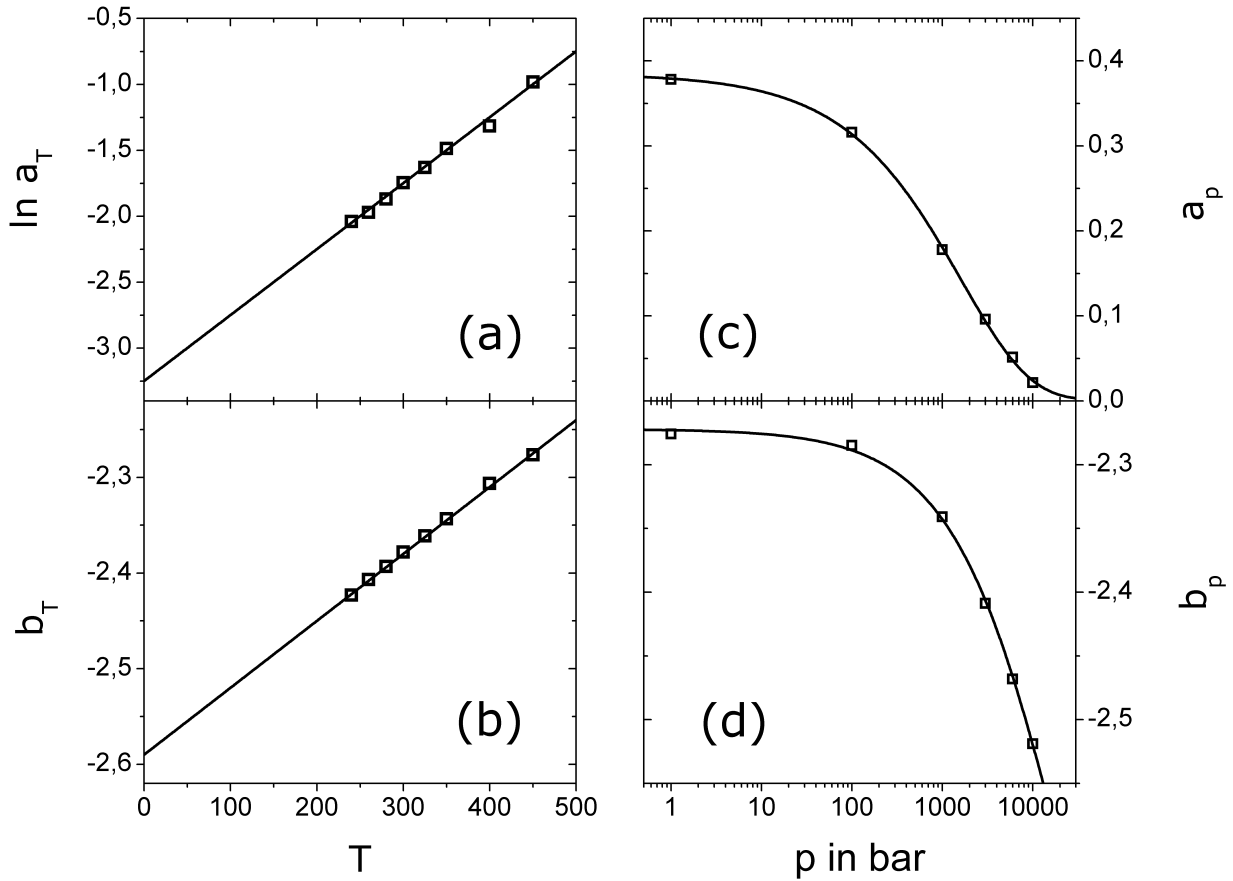
**Abbildung 5.20:** Natürlicher Logarithmus des Monomervolumens (in  $\text{nm}^3$ ) als Funktion der Kettenlänge. **(a)** Monomervolumen für verschiedene Temperaturen bei  $p = 1\text{bar}$ . **(b)** Monomervolumen für verschiedene Drücke bei  $T = 450\text{K}$ . Die eingezeichneten Kurven stellen Anpassungen von Gl. (5.21) bzw. (5.22) an die Daten dar.

An Gl. (5.23) und (5.24) angepasste Kurven sind in Abb. 5.21 eingezeichnet, die Parameter  $c_i$  sowie  $k_i$  sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Aus der so bekannten Temperatur- und Druckabhängigkeit des Monomervolumens, lassen sich  $v_0$  und  $v_\infty$  bestimmen und mit Hilfe von Gl. (5.19) und (5.20) daraus das relative freie Volumen.

Um den im Rahmen der FVT durch Gl. (5.18) postulierten exponentiellen Zusammenhang zu prüfen, ist in Abb. 5.22 (a) die Zeitkonstante der Strukturrelaxation — angegeben in ps — über dem inversen freien Volumen aufgetragen. Hierbei wurden Temperatur  $T$  und Kettenlänge  $N$  variiert, der Druck wurde auf  $p = 1\text{bar}$  fixiert. Die Daten zeigen einen mit der Kettenlänge zunehmenden Anstieg, bis sich für  $N \geq 20$  vergleichbares Verhalten einstellt und eine Masterkurve ausbildet. Abweichend von einem durch Gl. (5.18) vorhergesagten linearen Verhalten, zeigen die Daten mit wachsender Kettenlänge einen zunehmend superlinearen Anstieg, wodurch das Divergieren der Relaxationszeit bei einem endlichen Wert des relativen freien Volumens nahegelegt wird. Durch Anpassen einer Vogel-Fulcher-Tammann artigen Gleichung (5.6) an die Daten für  $N \geq 20$ , ergibt sich eine Divergenz der Relaxationszeit bei  $f_{\min} = 0,131$ . Dieser Befund verdeutlicht, dass den betrachteten Polymerketten nicht das komplette innerhalb des Ansatzes von Doolittle definierte freie Volumen zur Verfügung steht. In Übereinstimmung mit diesem Befund wurde in der Literatur [273, 274] bereits argumentiert, dass ein Teil des Exzessvolumens  $v_T - v_0$  durch anharmonische Vibration hervorgeht und nicht innerhalb der Strukturrelaxation umverteilt werden kann. Zur Berücksichtigung dieser Tatsachen, wird das *reduzierte relative freie Volumen* eingeführt, dieses ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} f_{T,\text{red}} &= f_T - f_{\min} \\ f_{p,\text{red}} &= f_p - f_{\min} \end{aligned} \quad (5.25)$$

In Abb. 5.22 (b)+(c) sind die entsprechenden Daten für Temperatur- und Druckvariationen dargestellt. In beiden Fällen zeigt sich unter Verwendung des reduzierten relativen freien Volumens für alle Kettenlängen das in Gl. (5.18) postulierte



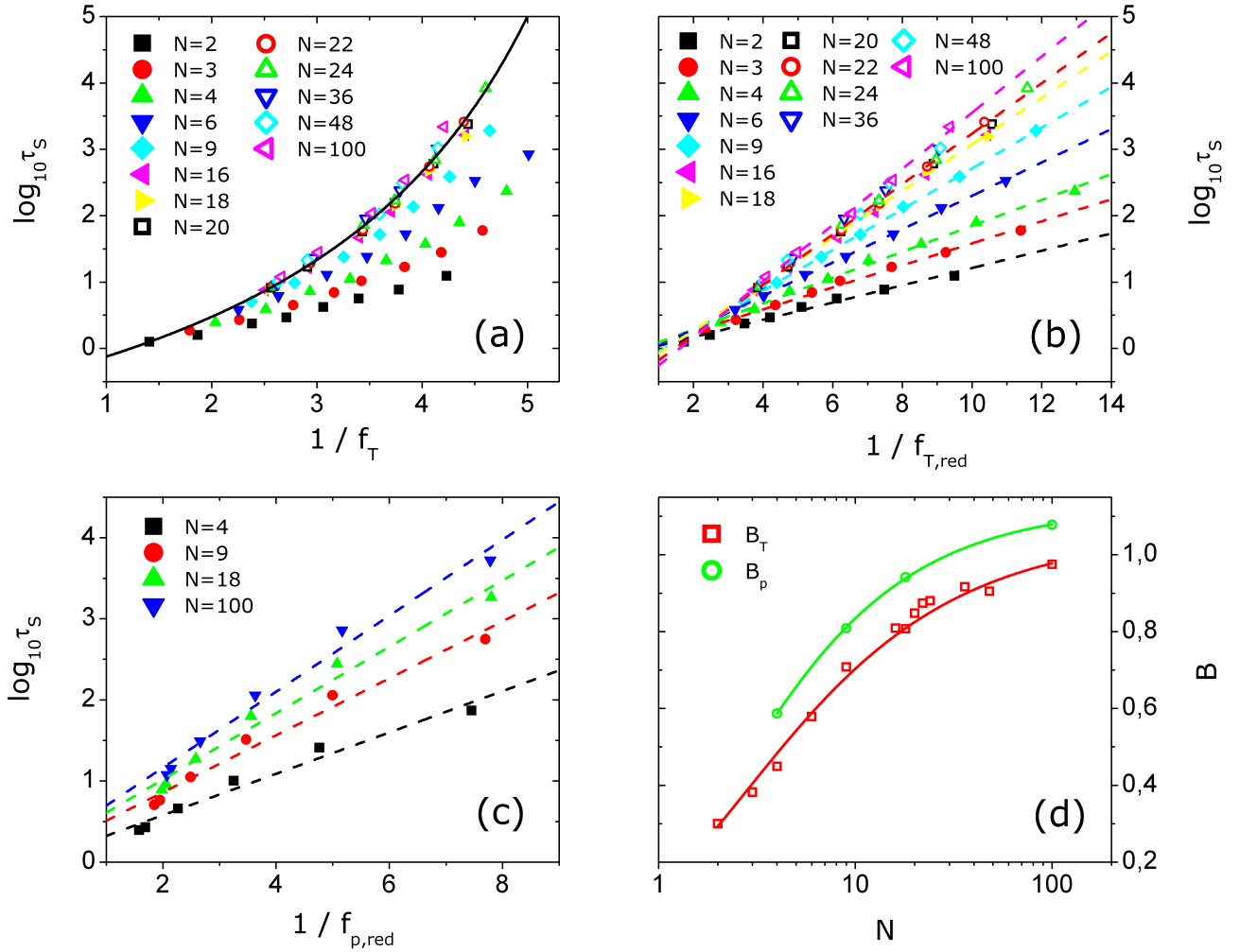
**Abbildung 5.21:** (a), (b) Temperaturabhängigkeit der über Gl. (5.21) definierten Parameter  $a_T$  und  $b_T$  für  $p = 1$  bar. Die eingezeichneten Geraden entsprechen an Gl. (5.23) angepassten Funktionen. (c), (d) Druckabhängigkeit der über Gl. (5.22) definierten Parameter  $a_p$  und  $b_p$  für  $T = 450$  K. Die eingezeichneten Kurven stellen Anpassungen mit Gl. (5.24) dar.

lineare Verhalten. Weiterhin ist ein Anwachsen der Steigung mit zunehmender Kettenlänge erkennbar, welches für große  $N$  zu saturieren scheint. Zur weiteren Analyse wird der Parameter  $B$  aus der Steigung extrahiert und in Abb. 5.22 (d) als Funktion der Kettenlänge aufgetragen. Die aus temperatur- sowie druckabhängigen Simulationen hervorgegangenen Größen  $B_T$  und  $B_p$  besitzen vergleichbare Werte und zeigen somit insbesondere identisches Verhalten. Dieses ist im oligomeren Bereich durch einen stetigen Anstieg von  $B$  mit  $N$ , sowie einem daran anschließenden Plateau um  $B \approx 1$  im polymeren Bereich gekennzeichnet. Dies ist konsistent mit der Interpretation von  $B$  als Überlapp-Parameter [273, 274]. Die beschriebene Kettenlängenabhängigkeit wurde bereits für Alkane beobachtet [272] und lässt sich wie folgt interpolieren:

$$\begin{aligned} B_T &= b_1 \cdot \exp\left(-\frac{b_2}{N^{b_3}}\right) \\ B_p &= b_4 \cdot \exp\left(-\frac{b_5}{N^{b_6}}\right) \end{aligned} \quad (5.26)$$

Entsprechend angepasste Funktionen sind in Abb. 5.22 (d) eingezeichnet, die korrespondierenden Parameter sind in Tab. 5.2 gelistet.

Abschließend werden die in diesem Kapitel gemachten Betrachtungen resumiert. Die im Rahmen der FVT postulierte Zurückführung von Temperatur- und Druckeffekten auf das relative freie Volumen wurde anhand einer temperaturabhängigen sowie einer druckabhängigen Simulationsreihe überprüft. Hierzu wurde zunächst das Monomervolumen als Funktion der Kettenlänge bestimmt (s. Abb. 5.20) und mit Hilfe von Gl. (5.21) - (5.24) als Funktion von  $T, p$  beschrieben, wodurch eine Extrapolation zu den Grenzfällen  $T \rightarrow 0$ ,  $p \rightarrow \infty$  vorgenommen werden konnte. Das somit über



**Abbildung 5.22:** (a) Zeitkonstante der Strukturrelaxation (in ps) als Funktion des inversen relativen freien Volumens für verschiedene  $T, N$  bei  $p = 1\text{bar}$ . Die eingezeichnete Kurve entspricht einer VFT analogen Funktion mit  $f_{min} = 0,131$ . (b) Daten aus (a) wobei entsprechend Gl. (5.25) hier lediglich das reduzierte relative freie Volumen betrachtet wird. (c) Zu (b) korrespondierende Daten für Druckvariationen. Die in (b) und (c) dargestellten Geraden entsprechen Gl. (5.18) für  $f \rightarrow f_{red}$ . (d) Überlapp Parameter  $B$  als Funktion der Kettenlänge  $N$ . Zur Interpolation der Daten wurde Gl. (5.26) verwendet.

$\frac{c_1}{5,0 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}}$	$\frac{c_2}{-3,2}$	$\frac{c_3}{7,0 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}}$	$\frac{c_4}{-2,6}$
---	--------------------	---	--------------------

$\frac{k_1}{0,38}$	$\frac{k_2}{1,6 \cdot 10^3 \text{bar}}$	$\frac{k_3}{0,57}$	$\frac{k_4}{1,16 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{k_5}{0,48}$	$\frac{k_6}{1,6 \cdot 10^4 \text{bar}}$	$\frac{k_7}{0,66}$	$\frac{k_8}{-2,75}$
--------------------	---	--------------------	----------------------------------	--------------------	---	--------------------	---------------------

$\frac{b_1}{1,06}$	$\frac{b_2}{2,10}$	$\frac{b_3}{0,71}$	$\frac{b_4}{1,12}$	$\frac{b_5}{2,12}$	$\frac{b_6}{0,85}$
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

**Tabelle 5.2:** Parameter entsprechend Gl. (5.23), (5.24), (5.26).

Gl. (5.19) bzw. (5.20) zugängliche relative freie Volumen gestattet eine direkte Überprüfung von Gl. (5.18). Anhand von Abb. 5.22 (a) zeigt sich, dass nur ein Teil des relativen freien Volumens zur Strukturrelaxation beiträgt. Unter Verwendung des in Gl. (5.25) eingeführten reduzierten relativen freien Volumens ergibt sich der durch Gl. (5.18) postulierte Zusammenhang, s. Abb. 5.22 (b) + (c). Die in Abb. 5.22 (d) gezeigten vergleichbaren Werten für  $B_T$  und  $B_p$  sind ein Maß für die Güte der Subsumption von Temperatur- und Druckeinflüssen auf das freie Volumen. Die Ausbildung eines Plateaus bei  $B \approx 1$  unterstreicht die Interpretation als Überlapp Parameter. Abschließend sei angemerkt, dass durch Arbeiten

---

von Alba-Simionesco et al. [275] gezeigt wurde, dass die vereinheitlichte Betrachtung von Druck und Temperatur nur begrenzt funktioniert. Insbesondere wurde die Temperatur als maßgebender Kontrollparameter für den Glasübergang identifiziert.

---

#### 5.1.1.6 Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Glasdynamik polymerer Systeme durch Analyse von Translation und Rotation beschreibender Korrelationsfunktionen untersucht. Die Kettenlängenabhängigkeit der daraus extrahierten isokinetischen Temperaturen  $T_{iso}$ , weist einen glatten Verlauf auf, welcher durch die von Dobkowski [142] vorgeschlagene Gl. (5.9) sehr gut beschrieben wird, s. Abb. 5.5. Indikatoren für das Auftreten linearer Regime — wie dies von Rössler et al. [148, 149] berichtet wurde — konnten nicht beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen wird, dass das Einsetzen von Rouse-Dynamik bzw. die Ausbildung von Verschlaufungen nicht zu einer drastischen Änderung der segmentellen und damit lokalen Relaxation führt. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante offenbart fragiles Verhalten, hinreichend gut beschreibbar durch ein VFT-Gesetz; Abb. 5.3. Die detailliertere Auswertung innerhalb eines sogenannten Fragilitätsplots lässt erkennen, dass der Fragilitätsindex  $m$  unabhängig vom Polymerisationsgrad  $N$  ist, s. Abb. 5.4. Dieser Sachverhalt ist ein Teilaspekt bei der Überprüfung der von Hodge [154] und Angell et al. [153] vermuteten Korrelation zwischen dem Temperaturverhalten der Zeitkonstanten und dem Verlauf der Relaxationsfunktion als Funktion der Zeit. Konkret wurde von einer Verknüpfung von Fragilitätsindex  $m$  und Streckungsparameter  $\beta$  berichtet. Um dies für den Fall von PPO zu untersuchen, wurden KWW-Funktionen an die gestreckt exponentiellen Korrelationszerfälle angepasst. Hierdurch wurde offensichtlich, dass sich der Streckungsparameter unter Abkühlung zunächst deutlich verringert, schließlich jedoch einen nahezu temperaturunabhängigen Wert annimmt, sobald die Strukturrelaxation klar von den Schwinungen entkoppelt, s. Abb. 5.7. Ein dazu analoges Verhalten findet sich auch bei Druckerhöhung, s. Abb. 5.8 und 5.9. Die so gewonnenen Werte  $\beta(N)$  fallen mit zunehmender Kettenlänge ab, d.h. sie weisen eine signifikante Kettenlängenabhängigkeit auf. Durch Vergleich des Fragilitätsindex  $m \neq m(N)$ , welcher unter Variation des Polymerisationsgrades konstant ist, und dem Streckungsparameter  $\beta(N)$ , welcher eine ausgeprägte  $N$ -Abhängigkeit zeigt, lässt sich konstatieren, dass die von Hodge und Angell vermutete Korrelation der genannten Größen zumindest für PPO nicht vorliegt.

Zum tiefergehenden Studium der Nicht-Exponentialität wurden in Kap. 5.1.1.2 positionsaufgelöste Relaxationsfunktionen betrachtet, s. Abb. 5.10. Hierdurch ist eine gegenüber dem Kettenzentrum beschleunigte Dynamik der Kettenenden klar ersichtlich und anhand zugehöriger Zeitkonstanten quantifizierbar, s. Abb. 5.13 und 5.14. Die beobachtete Abnahme des Streckungsparameters mit steigendem  $N$  lässt sich somit teilweise auf die Mittelung über alle intramolekularen Positionen zurückführen. Das dies allerdings nicht der alleinige Grund für das Absinken in  $\beta(N)$  ist, wird durch Inspektion der positionsaufgelösten Streckungsparameter in Abb. 5.11 sowie insbesondere Abb. 5.7 klar. So zeigt sich auch für diese eine Abnahme mit Erhöhung des Polymerisationsgrades. Da ein intramolekularer Mittelungseffekt als Erklärung für diesen Sachverhalt ausscheidet, kommen somit lediglich intermolekular verschieden mobile Bereiche in Betracht. Diese sogenannten *dynamischen Heterogenitäten* sind in Kap. 5.1.2 ausführlich diskutiert.

Um das Verhalten der dynamischen Eigenschaften von Polymeren auf die ihnen zugrundeliegenden Struktur zurückzuführen, wurden in Kap. 5.1.1.3 die Dichte  $\rho$  sowie das charakteristische Verhältnis  $C$  als Funktion der Kettenlänge betrachtet. Ebenso wie der Verlauf der isokinetischen Temperatur  $T_{iso}(N)$  sowie der Nicht-Exponentialität  $1 - \beta(N)$ , wird auch das Verhalten von  $\rho(N)$  und  $C(N)$  sehr gut durch eine verallgemeinerte Dobkowski-Gleichung 5.11 wiedergegeben. So weisen alle der 4 genannten Observablen einen glatten Verlauf auf, welcher zum einen durch einen deutlichen Anstieg im niedermolekularen Bereich und zum anderen durch die Ausbildung eines vom Polymerisationsgrad nahezu unabhängigen Plateaus ab  $N \approx 30 - 40$  gekennzeichnet ist, s. Abb. 5.18. Die Korrelation zwischen Dynamik und Struktur wird besonders offensichtlich bei Inspektion der auf den Plateauwert normierten Größen. Der in Abb. 5.19 dementsprechend dargestellte Vergleich zwischen molekuldynamischer Glasübergangstemperatur und dem charakteristischen Verhältnis zeigt eindrucksvoll die im Rahmen des Messfehlers identische Kettenlängenabhängigkeit der Observablen. Dies impliziert insbesondere, dass  $T_{iso}(N)$  und  $C(N)$  ihre jeweiligen Plateauwerte  $T_{iso,\infty}$  und  $C_\infty$  bei der gleichen Kettenlänge annehmen. Somit lässt sich konstatieren, dass dynamische und strukturelle Eigenschaften lineare Moleküle genau dann ihre  $N$ -Abhängigkeit verlieren, sobald die Kettenkonformation die Statistik eines Gauß'schen Käuels aufweist. Dieses wichtige Ergebnis ist konform mit experimentellen Hinweisen von Sokolov et al. [146, 150] und beantwortet die Frage: „Wann wird ein Molekül zu einem Polymer?“

Um zu überprüfen inwieweit der Einfluss von Druck, Temperatur und Kettenlänge auf die Zeitkonstante der Strukturrelaxation  $\tau_s$  durch nur einen Parameter — nämlich das sogenannte relative freie Volumen  $f$  — erfasst werden kann,

---

wurden die Daten in Kap. 5.1.1.5 im Rahmen der Freie Volumen Theorie analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass den betrachteten Polymerketten nicht das komplette innerhalb des Ansatzes von Doolittle [271, 272] definierte freie Volumen zu Verfügung steht, sondern nur ein reduzierter Teil  $f_{red}$  davon zur Strukturrelaxation beiträgt. Unter Verwendung von  $f_{red}$  als Kontrollparameter lassen sich Druck- und Temperatureinflüsse weitestgehend innerhalb einer Größe subsumieren, s. Abb. 5.22. Dies zeigt sich insbesondere auch im Verlauf des sogenannten Überlapp Parameter  $B$ , welcher eine vergleichbare Kettenlängenabhängigkeit unter Variation von  $T$  und  $p$  aufweist. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es neben bereits erwähnter Unzulänglichkeiten der FVT noch weitere existieren, welche beispielsweise von Alba-Simionesco et al. [275] publiziert wurden und Grenzen der Freie Volumen Theorie aufzeigen.

---

## 5.1.2 Dynamische Heterogenitäten

---

Glasbildende Systeme zeigen eine räumlich nicht homogene Dynamik unter Abkühlung [102, 103]. So bilden sich bei Annäherung an den Glasübergang Bereiche geringer Mobilität, sowie Bereiche mit hoher Mobilität aus. Die Ausbildung dieser Heterogenitäten ist größer als dies im Rahmen einer Zufallsbewegung, d.h. Normalverteilung zu erwarten wäre und wird als Ursache für den gestreckt exponentiellen Korrelationsabfall während der Strukturrelaxation angesehen. Die Existenz dieser Regionen langsamer bzw. schneller Dynamik wurde bereits für *einfache Flüssigkeiten* in Experimenten [80, 80, 81] sowie Computersimulationen nachgewiesen [84–100, 295, 296]. Für polymere Systeme finden sich hierzu noch wenige Arbeiten, insbesondere wurden im Fall von Simulationsstudien meist nur vergrößerte Modelle — sogenannte Kugel-Feder Modelle — betrachtet [297–300] und nicht vollständig atomistische, d.h. chemisch realistische Kraftfelder verwendet [241]. Die hier vorgestellten Arbeiten stellen sich dieser Aufgabe. So wird unter Verwendung von Computersimulationen auf der Basis hochrealistischer Kraftfelder die Dynamik von PPO über einen weiten Parameterbereich, d.h. für verschiedene Kettenlängen  $N$ , Temperaturen  $T$  und Drücke  $p$ , untersucht.

Hierbei werden zunächst in Kap. 5.1.2.1 Möglichkeiten zur Mobilitätsbestimmung von Teilchen vorgestellt, sowie die sich daraus ableitenden Observablen diskutiert. Ausgangspunkt dieser Betrachtungen ist die in der Literatur [47, 295, 297] teilweise unterschiedliche Definition von Mobilität bzw. von sogenannten hochmobilen Teilchen. Die Ergebnisse aus Kap. 5.1.1.2, welche eine beschleunigte Dynamik der Kettenenden zu erkennen geben, wurden in bisherigen Betrachtungen zu heterogener Dynamik vernachlässigt und werden nun explizit in die folgenden Betrachtungen einbezogen. So werden Methoden entwickelt, um die intramolekular heterogene Mobilitätsverteilung zu eliminieren und gezielt nur intermolekulare Einflüsse zu betrachten; ein bis dato neuartiges Verfahren. In Kap. 5.1.2.2 wird sodann die räumliche Verteilung der mobilen Teilchen auf Basis der im vorangegangenen Abschnitt eingeführten Selektionsmethoden untersucht, wobei auf die in Kap. 4.1.3 diskutierte Perkolationstheorie in Form einer Clusteranalyse zurückgegriffen wird. Im Fokus der Betrachtung steht dabei einerseits die raumzeitliche Analyse der dynamischen Heterogenitäten mit Hilfe des Nicht-Gaussizitätsparameters sowie mittlerer Clustergrößen und der Vergleich dieser Observablen mit Literaturdaten zu anderen Systemen. Weiterhin ist ein wichtiger Aspekt die Gegenüberstellung der Ergebnisse abhängig von der verwendeten Selektionsmethode, insbesondere wird auf den Einfluss intra- und intermolekularer Effekte auf die Ausbildung räumlich heterogener Dynamik durch Vergleich der korrespondierenden Größen eingegangen.

Kap. 5.1.2.3 geht der Frage nach inwieweit eine translativ hohe Mobilität eine rotatorische bedingt, konkret wird ein möglicher Zusammenhang zwischen Translationsdynamik und Diederdynamik untersucht. Anstoß für die in diesem Abschnitt präsentierte Analyse, ist die unter Annäherung an den Glasübergang zum Vorschein kommende Längenskala für die Dynamik hochmobiler Teilchen, welche mit der typischen Distanz eines Diedersprungs übereinstimmt.

Die zuvor jeweils einzeln analysierten Größen, welche molekulare Dynamik anhand verschiedener Prozesse sondieren, werden schließlich in Kap. 5.1.2.4 in einem ganzheitlichen Kontext betrachtet. Konkret wird die relative Lage der jeweiligen Zeitkonstanten in Bezug zur Strukturrelaxation analysiert. Die umfangreiche Datenmenge, wird zum einen dazu genutzt die in der Literatur [102, 103] qualitativ beschriebene Lage dynamischer Heterogenitäten zu überprüfen. Darüber hinaus ermöglicht der abgedeckte und weit ausgedehnte Parameterraum sogar die Ableitung eines universellen Skalierungsgesetzes, das die Kopplung lokaler Dynamiken an die strukturelle Relaxation ermöglicht. Die von Kettenlänge  $N$ , Temperatur  $T$  und Druck  $p$  unabhängige und neuartige Darstellungsform wird *Hyperskalierung* genannt und stellt das Hauptergebnis dieses Kapitels dar. Das so entwickelte Konzept der Hyperskalierung wird den Ideen des von Ngai et al. [105, 106] entwickelten Kopplungsschemas gegenübergestellt. Ebenso werden die dynamischen Heterogenitäten im Rahmen der von Adam & Gibbs [71] aufgestellten und nach ihnen benannten Theorie diskutiert. Konkret wird die von Stanley et al. [100] postulierte Identität hochmobiler Cluster und sich kooperativ rearrangierender Regionen überprüft. Geschlossen wird die Analyse dynamischer Heterogenitäten mit einer in Kap. 5.1.2.5 präsentierten Zusammenfassung, in

der die Ergebnisse in einem erweiterten Blickwinkel diskutiert werden und der Bezug zu den anderen Kapiteln aufgezeigt wird.

### 5.1.2.1 Observablen und Definitionsmöglichkeiten

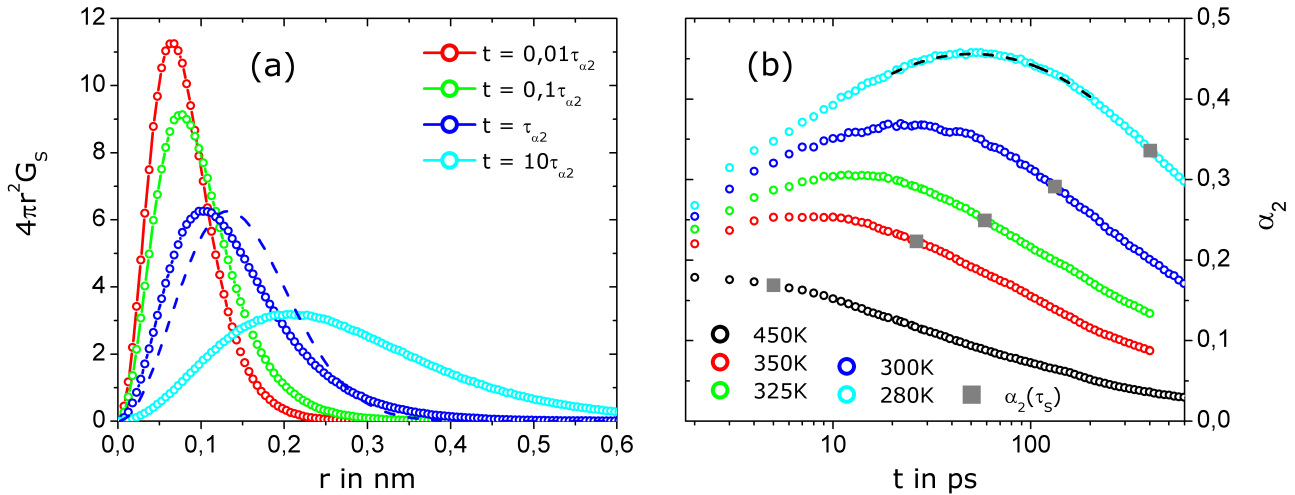
Zur Analyse der Translationsdynamik wird die Verschiebung  $r(t) = \sqrt{\langle r_i^2(t) \rangle} = \sqrt{\langle (\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0))^2 \rangle}$  betrachtet, welche ein Teilchen nach einer Zeitspanne  $t$  erfahren hat. Unter Verwendung des Selbstanteils der van Hove Korrelationsfunktion

$$G_S(\vec{r}, t) = \langle \delta [\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0) - \vec{r}] \rangle \quad (5.27)$$

beschreibt die Verteilungsfunktion  $4\pi r^2 G_S(r, t)$  die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen in der Zeit  $t$  um eine Strecke  $r$  verschoben wird. Geht man davon aus, dass die Teilchen eine Zufallsbewegung ausführen, so ergibt sich der Selbstanteil der van Hove Korrelationsfunktion im Fall der sogenannten Gauss'schen Näherung zu

$$G_0(r, t) = \left( \frac{3}{2\pi \langle r_i^2(t) \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3r^2}{2 \langle r_i^2(t) \rangle} \right) \quad (5.28)$$

In Abb. 5.23 (a) ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $4\pi r^2 G_S(r, t)$  beispielhaft für PPO<sub>9</sub> bei  $T = 280K$ ,  $p = 1\text{bar}$  zu



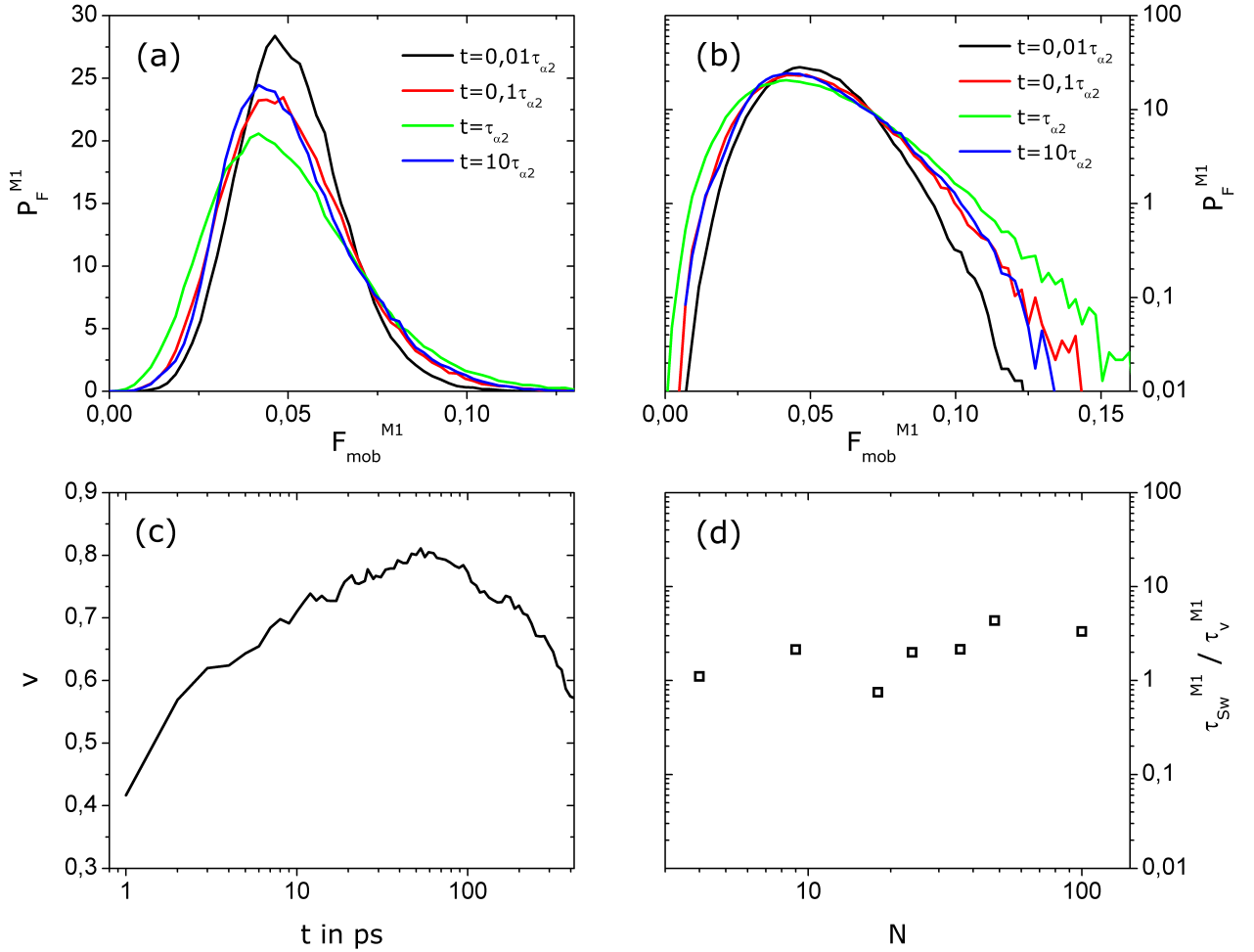
**Abbildung 5.23:** (a) Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchenverschiebung  $r$  nach verschiedenen Zeiten  $t$ , für PPO<sub>9</sub> bei  $T = 280K$ ,  $p = 1\text{bar}$  gemittelt über alle Sauerstoffatome. Gestrichelt eingezeichnet ist die Gauss'sche Vorhersage gemäss Gl. (5.28) zur Zeit  $t = \tau_{\alpha 2}$ . (b) Nicht-Gaussizitätsparameter  $\alpha_2$  als Funktion der Zeit für PPO<sub>9</sub> bei verschiedenen Temperaturen. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha 2}$  sowie des Maximalwertes  $\alpha_2^{max}$  wurde jeweils eine logarithmische Parabel entsprechend Gl. (5.35) an die Daten angepasst. Die schwarz eingezeichnete Kurve stellt dieses Vorgehen beispielhaft für  $T = 280K$  dar. Zum Vergleich ist die Lage der Zeitkonstante der segmentellen Relaxation  $\tau_s$  jeweils durch ein graues Quadrat gekennzeichnet.

verschiedenen Zeiten veranschaulicht. Die Verschiebung  $r$  bezieht sich dabei auf die Positionsänderung einer Wiederholungseinheit, welche durch die Verschiebung des korrespondierenden Sauerstoffatoms approximiert wurde. Es wurde dabei über alle Sauerstoffatome im System, d.h. insbesondere über alle Kettenpositionen  $n$  gemittelt. Im Fall kurzer sowie langer Zeiten entspricht die van Hove Korrelationsfunktion der Gauß'schen Vorhersage, wohingegen im Fall intermediärer Zeiten die Verschiebung signifikante Abweichungen davon aufweist. So zeigt sich zur Zeit  $t = \tau_{\alpha 2}$  eine für große  $r$  deutlich gegenüber  $G_0$  erhöhte Wahrscheinlichkeitsdichte, welche die Existenz hochmobiler Teilchen anzeigt, die in diesem Ausmaß nicht durch eine Normalverteilung erklärt werden kann. Um die Abweichung der Daten gegenüber der Gauss'schen Näherung zu quantifizieren, wird der Nicht-Gaussizitätsparameter (NGP)  $\alpha_2$  berechnet.

$$\alpha_2(t) = \frac{3 \langle r_i^4(t) \rangle}{5 \langle r_i^2(t) \rangle^2} - 1 \quad (5.29)$$



Eine mathematische Begründung bzw. Motivation für  $\alpha_2$  findet sich im Anhang, s. Kap. 7.2.3. In Abb. 5.23 (b) ist  $\alpha_2$  als Funktion der Zeit für das in (a) betrachtete System für verschiedene Temperaturen dargestellt. Der NGP weist für kleine Zeiten, bei denen die Teilchen sich ballistisch bewegen geringe Werte auf und zeigt mit fortschreitender Zeit unter Einfluss des dann wirksam werdenden Käfigeffektes eine kontinuierliche Zunahme. Die Abweichung gegenüber einer Normalverteilung wird noch vor der Strukturrelaxation  $\tau_S$  maximal, konkret wird der Maximalwert  $\alpha_2^{max}$  zur Zeit  $\tau_{a2}$  angenommen. Schreitet die Zeit weiter voran, so fällt der NGP zunehmend ab, bis er schließlich auf der Zeitskala der Diffusion, auf der das System perfekt durchmischt, den Wert 0 annimmt.



**Abbildung 5.24:** (a) Wahrscheinlichkeitsdichte  $P_F^{M1}$  für das Auftreten einer mobilen Fraktion der Größe  $F_{mob}^{M1}$  zu verschiedenen Zeiten für  $N = 9$ ,  $T = 280K$ ,  $p = 1\text{bar}$ , andere Systeme zeigen identisches Verhalten. (b) Logarithmische Darstellung der in (a) gezeigten Daten zur besseren Visualisierung der bei intermediären Zeiten verstärkt auftretenden Rechtsschiefe der sonst nahezu normalverteilten mobilen Fraktion  $F_{mob}^{M1}$ . (c) Schiefe  $\nu(t)$  der Verteilung  $P_F^{M1}$  für das in (a) dargestellte System. (d) Vergleich der Zeitkonstanten  $\tau_v$ , welche das Maximum der in (c) dargestellten Schiefe charakterisiert und der Zeitkonstanten  $\tau_{Sw}$ , welche die Lage der in Kap. 5.1.2.2 diskutierten mittleren Clustergröße  $S_w$  markiert. Das Verhältnis  $\tau_{Sw}/\tau_v$  ist als Funktion der Kettenlänge für Temperaturen  $T = T$  ( $\tau_{Sw} \approx 100ps$ ) dargestellt, davon abweichende Temperaturen zeigen identisches Verhalten.

Eine detaillierte Betrachtung der dynamischen Heterogenitäten durch Analyse der Temperatur-, Druck- und Kettenlängenabhängigkeit von  $\tau_{a2}$  sowie  $\alpha_2^{max}$  findet im nachfolgenden Kapitel statt. Zunächst möchten wir hier mit Blick auf Abb. 5.23 (a) der Frage nachgehen, welcher Anteil der Teilchen zu einem gegebenem Zeitpunkt hochmobil ist, sowie inwiefern sich die außerordentliche Beweglichkeit messen lässt und sich eventuell in anderen Observablen widerspiegelt bzw. auf andere Größen zurückführen lässt. Um den Anteil der besonders mobilen Fraktion  $F_{mob}$  zu bestimmen, kann zum einen der Idee von Glotzer et al. [297] folgend, der Schnittpunkt  $r^*$  zwischen  $G_S(r, t)$  und  $G_0(r, t)$  als Mindestver-

schiebung angesehen werden, die ein Teilchen aufweisen muss um als mobil zu gelten. Der Anteil der mobilen Fraktion ergibt sich sodann zu

$$F_{mob}^G = \int_{r^*}^{\infty} 4\pi r^2 G_S(r, \tau_{a2}) dr \quad (5.30)$$

Unter Verwendung dieser Methode, wurde für Simulationen an binären Lennard-Jones Mischungen von einem Anteil an mobilen Teilchen von  $\approx 5,5\%$  berichtet [90–92], welcher unabhängig von Temperatur und Dichte ist. Für Polymer-schmelzen finden sich Werte um  $\approx 6,5\%$  in der Literatur [297]. Durch Arbeiten von Vogel et al. [47] wurde gezeigt, dass die inhärenten Eigenschaften hochmobiler Teilchen qualitativ unabhängig sind von der betrachteten Fraktionsgröße. Konkret zeigten sich vergleichbare Verhaltensmuster für die 3%, 5% und 7% schnellsten Teilchen. Vogel et al. folgerten daraus, dass die konstante Selektion der 5% schnellsten Teilchen valide ist. Auf diesen Arbeiten aufbauend, ergeben sich 2 grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten der Selektion dieser 5% mobilsten Teilchen. Eine Möglichkeit, welche fortan als M1 gekennzeichnet wird, besteht im Festlegen einer kritischen Verschiebung  $r_{krit}^{M1}$ , welche ein Teilchen mindestens erfahren muss, um als mobil zu gelten. Der kritische Radius  $r_{krit}^{M1}$  geht dabei aus der über alle Kettenpositionen  $n$  und Zeitaufpunkte  $t_0$  gemittelten van Hove Korrelationsfunktion durch folgendes Integral hervor:

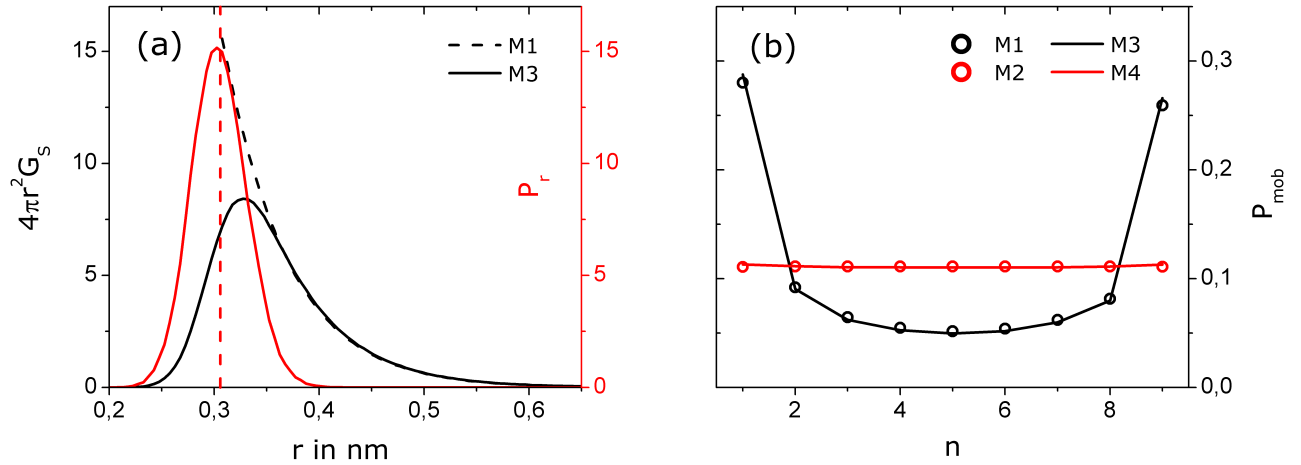
$$0,05 = \langle F_{mob}^{M1} \rangle_t = \int_{r_{krit}^{M1}}^{\infty} 4\pi r^2 \langle G_S(r, t) \rangle_t dr \quad (5.31)$$

Die spitzen Klammern  $\langle \dots \rangle_t$  weisen hierbei explizit auf eine Mittelung über eine Vielzahl von Zeitaufpunkten  $t_0$  hin. Aufgrund der endlichen Systemgröße schwankt die Fraktion der hochmobilen Teilchen um den Mittelwert 0,05, da von Zeitaufpunkt zu Zeitaufpunkt eine unterschiedliche Teilchenzahl die Mindestverschiebung  $\geq r_{krit}^{M1}$  erfährt. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, ist in Abb. 5.24 (a) die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P_{mob}^{M1}$  für das Auftreten einer mobilen Fraktion der Größe  $F_{mob}^{M1}$  zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Es zeigt sich, dass bei den gewählten Systemgrößen von  $\approx 4000$  Atomen, welche typisch sind für MD Simulationen, stets eine breite Verteilung der als hochmobil identifizierten Teilchen gegeben ist<sup>5</sup>. Zudem erweist sich die Verteilung  $P_{mob}^{M1}$  für kurze und lange Zeiten als nahezu normalverteilt um 0,05, wohingegen sich bei intermediären Zeiten ein deutlicher Schwanz im Bereich großer  $F_{mob}^{M1}$  ausbildet und zu einer deutlichen Rechtsschiefe führt. Dies ist insbesondere bei logarithmischer Auftragung von  $P_{mob}^{M1}$  in Abb. 5.24 (b) zu erkennen. Um diesen Effekt zu quantifizieren, ist die Schiefe  $\nu$  als Funktion der Zeit in Abb. 5.24 (c) veranschaulicht. Es ist ein dem NGP analoges Verhalten ersichtlich, entsprechend einem Anstieg bei kurzen und einem Abfall bei langen Zeiten unter Ausbildung eines Maximums bei intermediären Zeiten  $t = \tau_\nu$ . Diese Betrachtung verdeutlicht, dass die Wahl einer festen Mindestverschiebung  $r_{krit}^{M1}$  zu einer Verteilung des als mobil identifizierten Anteils führt. Während die sich daraus ergebenden Implikationen im nachfolgenden Kapitel bei der Analyse der räumlichen und zeitlichen Anordnung hochmobiler Teilchen diskutiert werden, soll hier zunächst eine weitere Methode zur Selektion besonders beweglicher Teilchen vorgestellt werden. Es ist auch denkbar konstant die 5% mobilsten Teilchen herauszugreifen, d.h. unabhängig davon ob die so selektierten Teilchen eine feste Mindestverschiebung erfahren haben oder nicht. Diese Methode, welche mit M3 bezeichnet wird, geht auf Vogel und Glotzer [47, 295] zurück und garantiert nicht nur im Mittel, sondern für jeden Zeitaufpunkt eine konstante Anzahl mobiler Teilchen. Es gilt:

$$0,05 = F_{mob}^{M3} = \int_{r_{krit}^{M3}(t_0)}^{\infty} 4\pi r^2 G_S(r, t, t_0) dr \quad (5.32)$$

Aufgrund der Fluktuationen in endlichen Systemen führt die Forderung eines konstanten Anteils  $F_{mob}^{M3} \neq F_{mob}^{M3}(t_0)$  zu einem nicht konstanten Wert für  $r_{krit}^{M3}$ . Dies ist in Abb. 5.25 (a) ersichtlich, welche den durch die Methoden M1 und M3 selektierten Anteil der van Hove Funktion, sowie die korrespondierende Verteilung  $P_r$  der kritischen Radien darstellt. So führt die Wahl einer konstanten Minimalverschiebung im Fall von M1 zu einem harten Abschneiden der van Hove Verteilung an der Stelle  $r_{krit}^{M1}$  und damit zur Selektion eines variablen Anteils  $F_{mob}^{M1}$  von Teilchen mit einer konstanten Mindestmobilität. Im Gegensatz dazu zeigt sich für M3 bei Selektion eines konstanten Anteils  $F_{mob}^{M3}$  eine Normalverteilung der Minimalverschiebung  $r_{krit}^{M3}$  um  $\langle r_{krit}^{M3} \rangle_t = r_{krit}^{M1}$ , dies korrespondiert zu einer nicht scharf definierten Mindestmobilität ersichtlich durch den allmählichen Abfall der van Hove Funktion bei kleinen Abständen  $r$ . Es sei an dieser Stelle hervor-gehoben, dass im thermodynamischen Limes, d.h. bei unendlicher Teilchenzahl die Methoden M1 und M3 ein identisches Subensemble selektieren, da die Breite der Verteilungen  $P_F^{M1}$  und  $P_r^{M3}$  sodann verschwindet. Bei endlicher Teilchenzahl, speziell für die in MD Simulationen häufig verwendeten kleinen Systeme stellt sich jedoch die Frage der Vergleichbarkeit, besonders vor dem Hintergrund einer in der Literatur teilweise synonymen Verwendung der Methoden M1, s. Gl. (5.31)

<sup>5</sup> Es gilt zu bedenken, dass eine Wiederholungseinheit aus je 10 Atomen besteht, somit ergeben sich Systeme mit  $\approx 400$  relevanten Teilchen. Beim Herausgreifen der 5% schnellsten Segmente werden somit im Mittel nur 20 erfasst. Dies ist ein generelles Problem atomistischer bzw. hochrealistischer Polymersimulationen.



**Abbildung 5.25:** (a) Wahrscheinlichkeitsverteilung  $4\pi r^2 G_S(r, t)$  der in der Zeit  $t$  zurückgelegten Verschiebung  $r$  sowie korrespondierende Verteilung  $P_r$  der Mindestverschiebung  $r_{krit}$  für die Selektionsmethoden M1 und M3. (b) Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{mob}$  als Funktion der Kettenposition  $n$  für die verschiedenen Methoden M1-M4 am Beispiel von PPO<sub>9</sub> bei  $T = 280K$ ,  $p = 1\text{bar}$ .

und M3, s. Gl. (5.32).

Wie bereits in Kapitel 5.1.1.2 gezeigt wurde, weisen die Kettenenden eine gegenüber dem Kettenzentrum deutlich erhöhte Beweglichkeit auf. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die entsprechend M1 und M3 selektierten hochmobilen Teilchen vornehmlich am Kettenterminus lokalisiert sind. Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P_{mob}(n)$  beschreibt die Verteilung der mobilen Teilchen als Funktion der Position  $n$  entlang des Polymerrückgrats und ist in Abb. 5.25 (b) beispielhaft für PPO<sub>9</sub> bei  $T = 280K$  dargestellt. Der Anstieg von  $P_{mob}^{M1}(n)$  und  $P_{mob}^{M3}(n)$  an den Kettenenden bestätigt obige Vermutung. Um diesen Endgruppeneffekt auszublenden und eine entlang der Kette homogene Verteilung schneller Teilchen zu gewährleisten, sind folgende jeweils auf M1 und M3 aufbauenden Vorgehensweisen denkbar. Zum einen lässt sich die van Hove Funktion für jede Kettenposition  $n$  einzeln berechnen und daraus eine positionsspezifische Mindestverschiebung  $r_{krit}^{M2}(n)$  so festlegen, dass im Mittel nicht die global schnellsten 5%, sondern die in Bezug auf ihre Position  $n$  schnellsten 5% Teilchen selektiert werden. Diese von M1 abgeleitete Methode wird fortan als M2 bezeichnet und es gilt:

$$0,05 = \langle F_{mob}^{M2}(n) \rangle_t = \int_{r_{krit}^{M2}(n)}^{\infty} 4\pi r^2 \langle G_S(n, r, t) \rangle_t dr \quad (5.33)$$

Um den Endgruppeneffekt in Methode M3 zu eliminieren, wird in Methode M4 die Verschiebung  $r_i$  jedes Teilchens entsprechend  $r_i/r_{krit}^{M2}(n)$  auf den gemittelten kritischen Radius  $r_{krit}^{M2}(n)$  normiert, anschließend werden konstant die 5% mobilsten Teilchen anhand der normierten Verschiebung selektiert. Die Wahrscheinlichkeitsdichten  $P_{mob}^{M2}(n)$  und  $P_{mob}^{M4}(n)$  sind ebenfalls in Abb. 5.25 (b) dargestellt. Es zeigt sich in beiden Fällen eine von der Kettenposition  $n$  unabhängige Verteilung, der als mobil identifizierten Teilchen. Die Eigenschaften der Methoden M1-M4 sind in Tab. 5.3 kurz zusammengefasst.

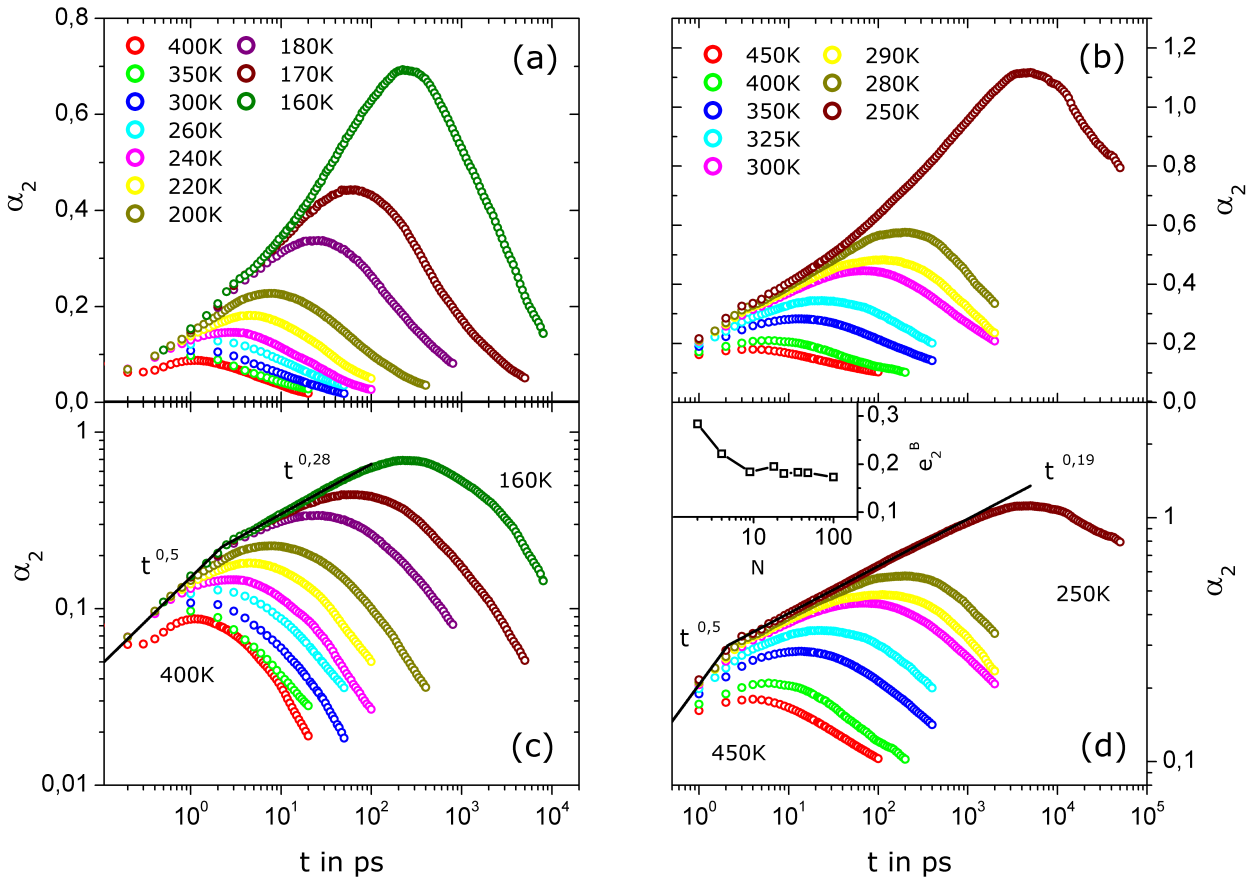
Methode	Mindestverschiebung	relativer Anteil
M1	$r_{krit} \neq r_{krit}(t_0, n)$	$P_F^{M1} = P_F^{M1}(t_0, n)$
M2	$r_{krit} \neq r_{krit}(t_0), r_{krit} = r_{krit}(n)$	$P_F^{M1} = P_F^{M1}(t_0), P_F^{M1} \neq P_F^{M1}(n)$
M3	$r_{krit} = r_{krit}(t_0), r_{krit} \neq r_{krit}(n)$	$P_F^{M1} \neq P_F^{M1}(t_0), P_F^{M1} = P_F^{M1}(n)$
M4	$r_{krit} = r_{krit}(t_0, n)$	$P_F^{M1} \neq P_F^{M1}(t_0, n)$

**Tabelle 5.3:** Eigenschaften der verwendeten Methoden zur Selektion der 5% mobilsten Teilchen.

### 5.1.2.2 Clusteranalyse

Die Betrachtungen im vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass auf intermediären Zeitskalen die Translationsbewegung der Kettensegmente signifikant von einer Normalverteilung abweicht. Die Abweichung der van Hove Korrelationsfunktion lässt sich durch den Nicht-Gaussizitätsparameter  $\alpha_2(t)$  quantifizieren, dessen Verlauf in Abb. 5.26 für (a) PPO<sub>2</sub> und (b) PPO<sub>18</sub> bei verschiedenen Temperaturen dargestellt ist. In beiden Fällen zeigt sich der bereits im Rahmen von Abb. 5.23 (b) diskutierte typische Verlauf, bestehend aus einem Anstieg von  $\alpha_2(t)$  bei kurzen und einem Abfall bei lange Zeiten mit Ausbildung eines Maximums  $\alpha_2^{max}$  an der Stelle  $\tau_{\alpha_2}$ . Dabei scheint der Anstieg unabhängig von der Temperatur zu sein, d.h. eine Einhüllende aufzuweisen. Um dies zu prüfen, sind die Daten in Abb. 5.26 (c) und (d) doppeltlogarithmisch dargestellt. Sowohl für das niedermolekulare PPO<sub>2</sub> als auch für das oligomere PPO<sub>18</sub> treten jeweils 2 temperaturunabhängige Regime auf, welche Potenzgesetzen folgender Form gehorchen:

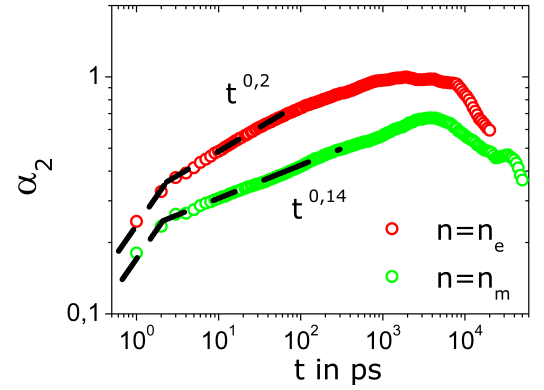
$$\alpha_2(t) \propto t^{e_2} \quad (5.34)$$



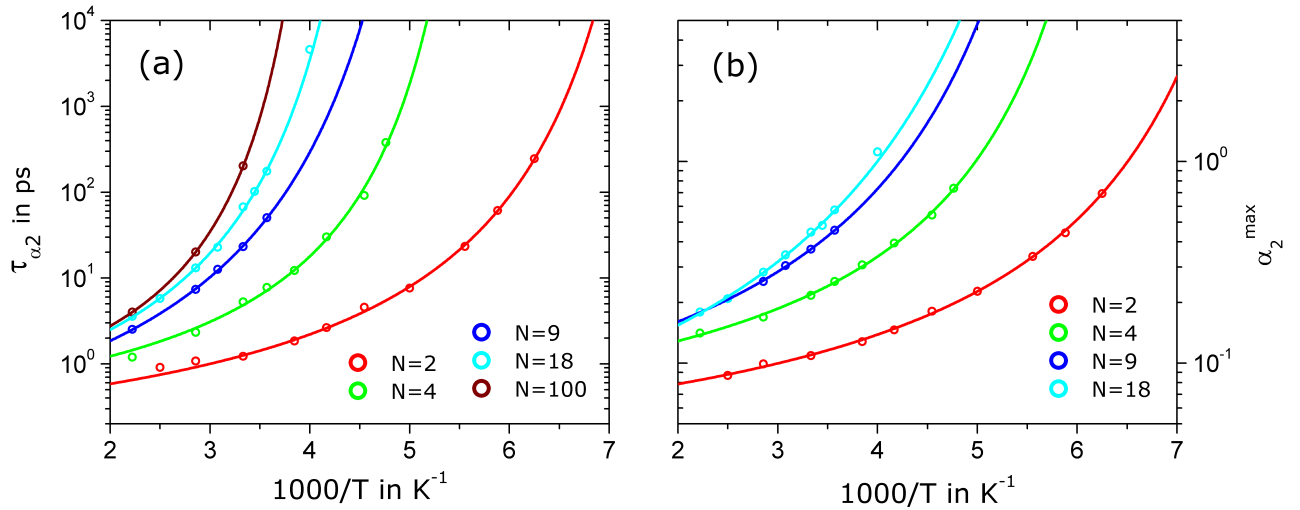
**Abbildung 5.26:** Nicht-Gaussizitätsparameter  $\alpha_2$  als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen für (a): für PPO<sub>2</sub> und (b): für PPO<sub>18</sub>. In (c) und (d) sind jeweils die Daten aus (a) bzw. (b) doppeltlogarithmisch dargestellt. Die schwarz eingezeichneten Linien stellen an die Daten angepasste Potenzgesetze entsprechend Gl. (5.34) dar.

Der Exponent  $e_2$  nimmt dabei in Regime A, welches sich auf der Zeitskala der ballistischen Bewegung im Bereich  $t \leq 1$  ps ausbildet, einen von  $N$  unabhängigen Wert von  $e_2^A = 0,5$  an. Im daran anknüpfenden Regime B, welches sich fast bis zu  $\tau_{\alpha_2}$  erstreckt, erweist sich der korrespondierende Exponent  $e_2^B$  als kettenlängenabhängig. Die in Abb. 5.26 (d) eingefügte Grafik stellt  $e_2^B$  als Funktion von  $N$  dar. Ausgehend von  $e_2^B = 0,28$  bei  $N = 2$ , zeigt sich nach einem mit wachsendem  $N$  geringer werdenden Abfall im hochmolekularen Bereich die Ausbildung eines Plateaus bei  $e_2^B \approx 0,17$ . Das beschriebene Verhalten deckt sich teilweise mit Literaturdaten. So wurde beispielsweise für MD Simulationen an einfachen Flüssigkeiten von einem Anstieg des NGP gemäß  $\alpha_2(t) \propto t^{0,5}$  für Zeiten bis hin zu  $\tau_{\alpha_2}$  berichtet [301, 302].

Dieses Verhalten wurde von Schober et al. [301] durch die kooperative Bewegung mobiler Teilchen, welche in Clustern angeordnet sind, die untereinander Teilchen austauschen können, modelliert. Die zufällige Bewegung der Cluster in der zugrundegelegten ungeordneten Energielandschaft [303–306] reproduziert das Potenzgesetz  $\alpha_2(t) \propto t^{0,5}$ , wobei der Teilchenaustausch zwischen den Clustern auf langen Zeitskalen zu einer vollständigen Durchmischung des Systems und damit zu  $\alpha_2(t \rightarrow \infty) = 0$  führt. Die auf Grundlage dieser Untersuchungen von Schober et al. angestellte Vermutung, dass der Anstieg des NGP entsprechend einem Potenzgesetz  $\propto t^{0,5}$  eine generische Eigenschaft glasbildender Materialien ist, erweist sich durch die hier präsentierten Ergebnisse als nur teilweise zutreffend. Zwar zeigt sich auch im Fall polymerer Glasbildner ein Anstieg mit  $\alpha_2(t) \propto t^{e_2}$ , allerdings gilt  $e_2 = 0,5$  nur für kurze Zeiten innerhalb von Regime A, d.h. wenn die Kettenkonnektivität noch nicht zum Tragen kommt. In Regime B, wenn die Teilchen die Restriktionen chemischer Bindungen spüren wird der Exponent abhängig von  $N$ . Evident wird dies insbesondere durch Inspektion des positionsspezifischen NGP von PPO<sub>18</sub> in Abb. 5.27. So zeigt sich für die nur mit einem Kettenabschnitt verbundene terminale Position  $n = n_e$  ein Exponent von  $e_2^B(n_e) = 0,20$ , während sich für die an 2 Kettenabschnitte gebundene Mitte  $n = n_m$  ein geringerer Wert von  $e_2^B(n_m) = 0,14$  ergibt. Der Einfluss zunehmender Restriktion aufgrund chemischer Bindungen spiegelt sich in einem Abfall des positionsaufgelösten Exponenten  $e_2^B(n)$  unter Annäherung an das Kettenzentrum wider.



**Abbildung 5.27:** Positionsspezifischer NGP für Kettenende  $n = n_e$  sowie Kettenmitte  $n = n_m$  am Beispiel PPO<sub>18</sub>,  $T = 250\text{K}$ . An Gl. (5.34) angepasste Potenzgesetze sind schwarz eingezeichnet.

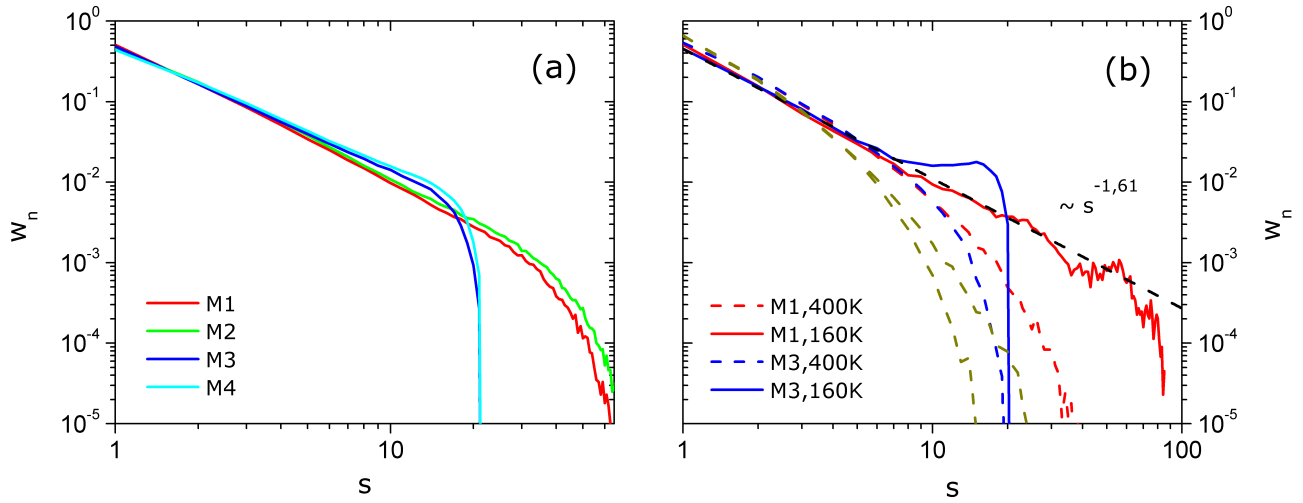


**Abbildung 5.28:** Temperaturabhängigkeit der (a): Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha_2}$  und des (b): Maximalwertes  $\alpha_2^{\max}$  für verschiedene Kettenlängen  $N$ . Die Daten wurden durch VFT Funktionen interpoliert.

Zur weiteren Analyse des Nicht-Gaussizitätsparameters wird der Maximalwert  $\alpha_2^{\max}$  sowie die korrespondierende Zeitkonstante  $\tau_{\alpha_2}$  bestimmt. Um statistische Fehler zu minimieren wurden logarithmische Parabeln  $LP(t)$  an die Daten angepasst, und die Größen  $\tau_{\alpha_2}$  sowie  $\alpha_2^{\max}$  sodann analytisch berechnet.

$$LP(t) = a_2 \cdot (\log_{10}(t))^2 + a_1 \cdot \log_{10}(t) + a_0 \quad (5.35)$$

In Abb. 5.28 ist die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha_2}$  und des Maximalwertes  $\alpha_2^{\max}$  für verschiedene Kettenlängen  $N$  dargestellt. Es zeigt sich eine Zunahme beider Observablen unter Abkühlung. Der Kurvenverlauf weicht dabei von einem Arrhenius  $\propto T^{-1}$  ab und zeigt ein Verhalten  $\propto (T - T_0)^{-1}$ , das durch ein VFT Gesetz beschrieben werden kann. Die Stärke der dynamischen Heterogenitäten  $\alpha_2^{\max}$ , sowie die Zeitkonstante  $\tau_{\alpha_2}$  ab der selbige beginnen zu zerfallen divergieren somit bei Annäherung an  $T_0$ . Die typische Zeitskala  $\tau_{\alpha_2}$  der Heterogenitäten weist somit einen der Segmentrelaxation  $\tau_s$  vergleichbaren Verlauf auf, welcher in Kap. 5.1.2.4 weitergehend betrachtet wird.



**Abbildung 5.29:** (a) Clusterverteilung  $w_n$  entsprechend Gl. (4.29) für die Methoden M1-M4 am Beispiel  $N = 9$ ,  $T = 280K$  zur Zeit  $t = \tau_{sw}$ . (b)  $w_n^{M1}$  und  $w_n^{M3}$  im Hoch- sowie Tieftemperaturbereich von 400K bzw. 160K für  $N = 2$ . Die entsprechenden Funktionen  $w_n^{M1,z}$  und  $w_n^{M3,z}$  bei statistischer Verteilung der Teilchen sind in dunkelgelb beispielhaft für 400K dargestellt. Die schwarze Linie repräsentiert ein Potenzgesetz entsprechend Gl. (4.31).

Um zu einer tieferen Einsicht der beobachteten Divergenz in  $\alpha_2^{max}$  zu gelangen, wird die räumliche Anordnung der 5% mobilsten Teilchen betrachtet, welche entsprechend der im vorangegangenen Kapitel eingeführten Methoden M1 – M4 ausgewählt werden. Bei den nachfolgenden Betrachtungen wird sich auf die Auswertung der Sauerstoffatome beschränkt, da diese das Verhalten der Wiederholungseinheiten zufriedenstellend widerspiegeln. Im Rahmen der nachfolgenden Clusteranalyse, welche in Kap. 4.1.3 auf ein theoretisches Fundament gestellt wurde, werden zunächst mobile Teilchen deren Abstand geringer ist als der mittlere intermolekulare Sauerstoff-Sauerstoff Abstand zu Gruppen, sogenannten Clustern, zusammengefasst. Die Wahrscheinlichkeit  $w_n(s)$ , vgl. Gl. (4.29), dass ein Cluster aus  $s$  Teilchen besteht ist in Abb. 5.29 (a) am Beispiel  $N = 9$ ,  $T = 280K$  zur Zeit  $t = \tau_{sw}$  für die Methoden M1-M4 dargestellt. Es zeigt sich für alle 4 Methoden ein kontinuierlicher Abfall der Wahrscheinlichkeit  $w_n$  mit zunehmender Clustergröße  $s$ . Der Kurvenverlauf der um den Engruppeneffekt bereinigten Selektionsmethoden M2 und M4 unterscheidet sich nur geringfügig vom Verlauf der von Endgruppen dominierten Methoden M1 und M3. So ergibt sich gegenüber den letztgenannten Methoden für M2 und M4 lediglich eine minimal höhere Antreffwahrscheinlichkeit großer Cluster. Demzufolge lässt sich als wichtiges Ergebnis festhalten, dass intramolekulare Korrelationen sekundär für die Bildung dynamischer Cluster zu sein scheinen. Aus diesem Grund wird sich in der weiteren Diskussion von Abb. 5.29 auf ein Vergleich von M1 und M3 beschränkt. Es zeigt sich für kleine Cluster ein für die beiden Methoden M1 und M3 nahezu identischer Verlauf, wohingegen  $w_n^{M3}$  im Bereich großer  $s$  abrupt auf 0 abfällt, während  $w_n^{M1}$  einen exponentiellen Abfall (cutoff) aufweist. Der harte Abfall in  $w_n^{M3}$  erfolgt dabei für einen Wert von  $s$ , der einer Vereinigung der 5% schnellsten Teilchen in nur einem Cluster entspricht, konsistent mit dem Vorgehen einer konstanten Selektion von 5% mobilen Teilchen. Analog dazu ergibt sich der über diese Grenze hinausgehende Verlauf von  $w_n^{M1}$  durch die Selektion einer variablen Anzahl von Teilchen, welche nur im Mittel 5% der Gesamtzahl beträgt, s. Abb. 5.25 (a).

Um zu untersuchen, inwiefern sich der unter Abkühlung beobachtbare starke Anstieg dynamischer Heterogenitäten in der räumlich heterogenen Anordnung mobiler Teilchen und damit den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Cluster wiederfindet, ist in Abb. 5.29 (b) das Temperaturverhalten selbiger dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Verteilungen gemäß M1 und M3 jeweils nur für die höchste und tiefste Temperatur dargestellt. Für  $w_n^{M1}$  bildet sich ein Potenzgesetz entsprechend Gl. (4.31) mit einem terminal exponentiellen Abfall aus, welcher unter Temperaturerniedrigung zunehmend zu größeren Clustern verschoben wird. Die hier präsentierten Daten weisen einen temperaturunabhängigen Abfall mit einem Exponenten<sup>6</sup> von  $\kappa = 1,61$  auf, eine Kettenlängenabhängigkeit dieses Wertes konnte im Rahmen des statistischen Fehlers nicht beobachtet werden. Der gefundene Exponent stimmt überein mit dem von Glotzer et al. [297] in Simulationen an vergrößerten Polymersystemen gefundenen Wert von  $\kappa = 1,62$ . Davon abweichend wurde in der Lite-

<sup>6</sup> Es gilt zu beachten, dass entsprechend Gl. (4.31) der Fisher-Exponent als positiver Wert definiert ist.



ratur im Fall binärer Lennard-Jones Systeme  $\kappa = 1,9$  [92] und im Fall von Dzugutov Systemen  $\kappa = 1,69$  [295] berichtet. In Experimenten an kolloidalen Systemen wurde  $\kappa = 2,2$  gefunden [82]. Dies verdeutlicht die universelle Ausbildung eines Potenzgesetzes für die Clusterverteilung in glasbildenden Systemen zu intermediären Zeiten, wobei der kritische Exponent eine materialspezifische Größe ist. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die zitierten Studien zwar die Clusterverteilung  $w_n^{M3}$  entsprechend Methode M3 auswerten, diese jedoch im Limes großer Teilchenzahlen identisch ist mit der hier betrachteten Clusterverteilung  $w_n^{M1}$  entsprechend Methode M1. Eine vergleichende Betrachtung ist damit zulässig. Die Diskrepanz zwischen der aus theoretischen Überlegungen hervorgehenden Forderung  $\kappa > 2$  und den vornehmlich in Computersimulationen gefundenen Exponenten  $\kappa < 2$  ist Gegenstand aktueller Forschung und nicht abschließend geklärt. So wird zum einen vermutet [297], dass die transiente Wesensart der mobilen Cluster ein Grund für die beobachtete Abweichung zur Vorhersage der Perkolationstheorie ist, welche von statischen, d.h. zeitinvarianten Clustern ausgeht. Zum Anderen besteht die Frage, inwieweit die endliche Teilchenzahl in Molekulardynamik-Simulationen zu Abweichungen führt. Während letztere Vermutung sukzessive mit steigender Computerleistung angegangen wird, zeigten experimentelle Studien an statischen Clustern einen Fisher Exponenten von  $\kappa = 1,4$  [83]. Hierdurch wird die Vermutung nahegelegt, dass die transiente Natur der mobilen Cluster nicht für die zur Perkolationstheorie beobachtete Diskrepanz ( $\kappa < 2$ ) verantwortlich ist.

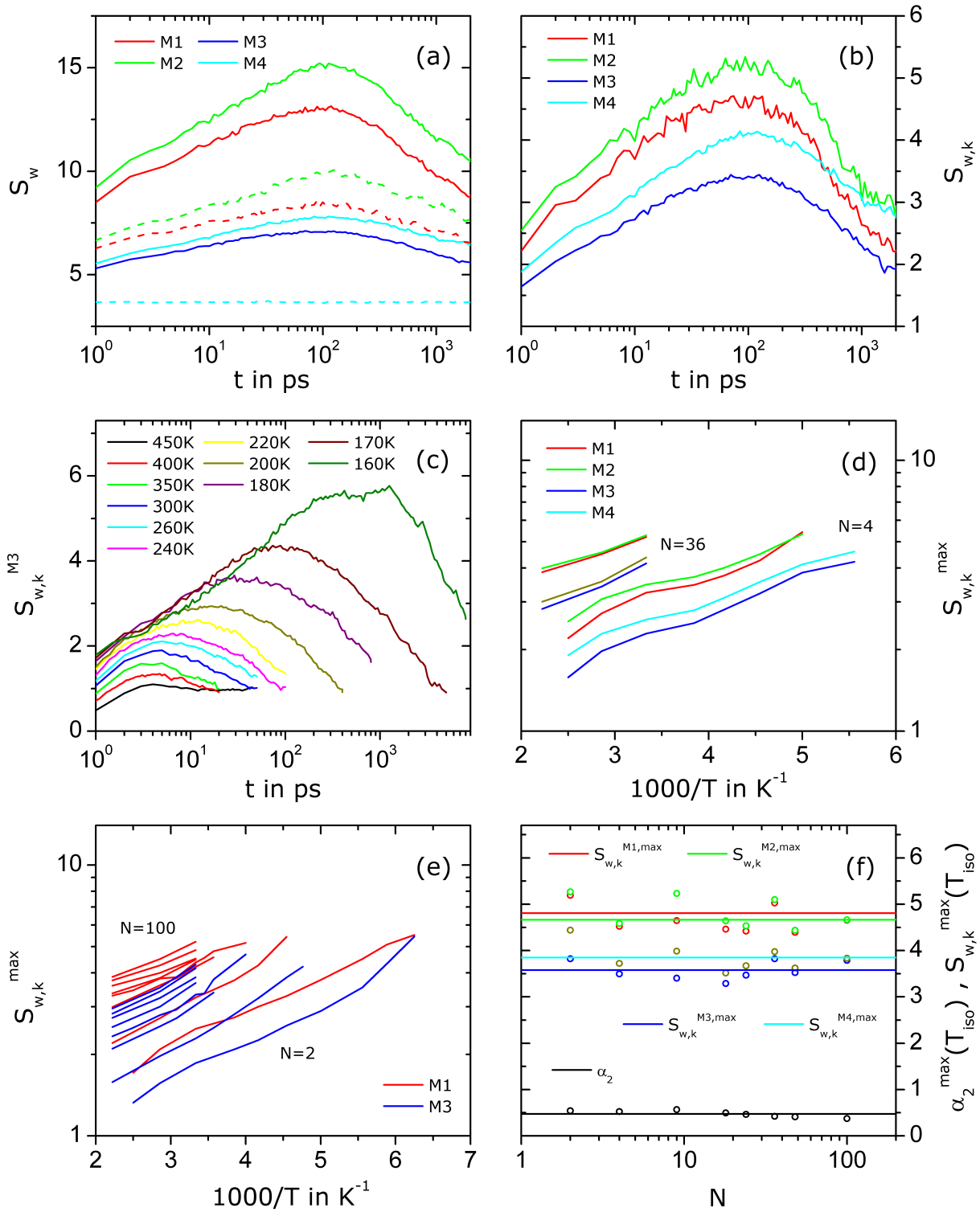
Vergleichbar zum Verhalten von  $w_n^{M1}$  zeigt sich auch für  $w_n^{M3}$  ein Auftreten von größeren Clustern bei Temperaturerniedrigung. Wie bereits weiter oben diskutiert, weist  $w_n^{M3}$ , aufgrund der Restriktion eines konstanten Anteils von 5% einen harten Abfall der Wahrscheinlichkeit im Bereich großer  $s$  auf. Dieses temperaturunabhängige Abschneiden der Verteilung erfolgt in kleinen Systemen schon bei relativ hohen Temperaturen in der Größenordnung des in M1 beobachteten temperaturabhängigen exponentiellen Abfalls. Folglich kann sich das in M1 beobachtete Potenzgesetz nur eingeschränkt ausbilden. Die Zunahme der Heterogenität zeigt sich in  $w_n^{M3}$  durch das Anwachsen der Antreffwahrscheinlichkeit großer Cluster, so zeigt sich insbesondere im Tieftemperaturbereich durch Ausbildung eines Maximum unmittelbar vor dem finalen Abfall, dass es mit Abkühlung deutlich wahrscheinlicher wird Cluster zu finden, welche nahezu alle mobilen Teilchen des Systems beinhalten. Selbstverständlich gilt es bei der Betrachtung der soweit diskutierten Clusterverteilung zu beachten, dass diese ebenso auch beim zufälligen Herausgreifen von 5% der Teilchen existieren. Interessant und für die quantitative Beschreibung der heterogene Verteilung mobiler Teilchen ausschlaggebend, ist somit der Unterschied zwischen der Clusterverteilung der mobilen und statistisch selektierten Teilchen. Hierzu sind in Abb. 5.29 (b) die Verteilung  $w_n^{M1,z}$  und  $w_n^{M3,z}$  für jeweils zufällige Selektion der Teilchen eingezeichnet. In beiden Methoden zeigt sich ein qualitativ gleicher Kurvenverlauf für die Verteilung mobiler sowie statistisch selektierter Teilchen, ein quantitativer Unterschied findet sich vornehmlich in der geringeren Wahrscheinlichkeit für große Cluster und folglich höheren Wahrscheinlichkeit für kleine und sehr kleine Cluster.

Um das Verhalten der Cluster unter Variation verschiedener Parameter zu studieren, wird die gewichtsgemittelte Clustergröße  $S_w$  betrachtet, siehe Gl. (4.33). Diese ist in Abb. 5.30 (a) für die Methoden M1-M4 als Funktion der Zeit dargestellt. Unabhängig von der gewählten Selektionsmethode zeigt sich in allen Fällen ein zum NGP  $\alpha_2(t)$  analoger Verlauf für  $S_w(t)$ . Ausgehend von kurzen Zeiten steigt die mittlere Clustergröße zunächst an, erreicht an der Stelle  $\tau_{S_w}$  den Maximalwert  $S_w^{max}$  und fällt sodann mit zunehmender Zeit wieder ab. Während die Zeitkonstante  $\tau_{S_w}$  im Rahmen des statistischen Fehlers unabhängig von der Methode ist, erweist sich der Wert des Maximums  $S_w^{max}$  als von der zugrundegelegten Methode abhängig. Im Fall einer variablen Teilchenzahl (M1, M2), nimmt  $S_w^{max}$  einen größeren Wert an, als bei konstanter Teilchenzahl (M3, M4). Dieser Effekt ist unmittelbar ersichtlich aus der in Gl. (4.33) dargestellten Definition von  $S_w$ , sowie der in Abb. 5.24 (a) & (b) veranschaulichten Verteilung mobiler Teilchen zu verschiedenen Zeiten. Aufgrund der für intermediäre Zeiten beobachteten Rechtsschiefe in  $P_F^{M1}$ , ergibt sich durch die quadratische Wichtung der Anzahl  $n_s$  mit der Clustergröße  $s$  ein deutlicher ausgeprägtes Maximum in  $S_w^{M1}(t)$  bzw.  $S_w^{M2}(t)$ . Die sich bei zuälliger Selektion von Teilchen ergebende mittlere Clustergröße ist mit  $S_{w,z}$  bezeichnet und ebenfalls für die Methoden M1-M4 in Abb. 5.30 (a) eingezeichnet. Sofern die Anzahl der zufällig herausgegriffenen Teilchen konstant ist, d.h. für die Methoden M3 & M4, ergibt sich aufgrund fehlender Korrelationen ein zeitunabhängiger Wert für die mittlere Clustergröße. Im Gegensatz dazu ergibt sich für M1 & M2 ein zeitabhängiger Wert für  $S_{w,z}$ , wobei die apparenten Maxima  $S_{w,z}^{M1,max}$  und  $S_{w,z}^{M2,max}$  auf die bereits oben angesprochene zeitlich nicht konstante Verteilung mobiler Teilchen  $P_F$  zurück gehen und nicht Ausdruck einer etwaig vorliegenden Korrelation sind. Relevant für die quantitative Betrachtung räumlicher Heterogenitäten ist die um den Einfluss zufälliger Cluster korrigierte Clustergröße  $S_{w,k}(t)$ , welche in Abb. 5.30 (b) für die verwendeten 4 Methoden dargestellt ist.

$$S_{w,k}(t) = S_w(t) - S_{w,z}(t) \quad (5.36)$$

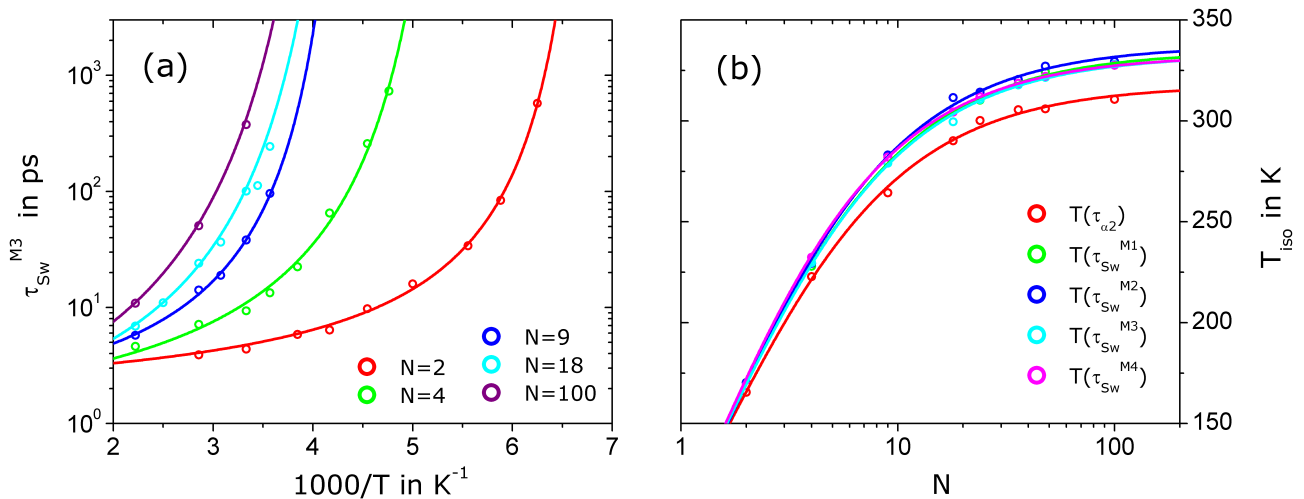
Es zeigt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten für M1-M4, insbesondere ergeben sich vergleichbare Zeitkonstanten  $\tau_{S_{w,k}}$ . Weiterhin weisen die korrigierten Daten im Fall von M1 und M2 aufgrund der Differenzbildung in Gl. (5.36) einen größeren statistischen Fehler auf, weshalb zur Visualisierung der Temperaturabhängigkeit in 5.30 (c)  $S_{w,k}^{M3}$  dargestellt ist.





**Abbildung 5.30:** (a) Gewichtsmittelte Clustergröße der mobilen  $S_w$  und statistisch herausgegriffenen Teilchen  $S_{w,z}$  als Funktion der Zeit für die Methoden M1-M4 am Beispiel  $N = 9$ ,  $T = 280K$ . (b) Korrigierte Clustergröße  $S_{w,k}$  als Funktion der Zeit für das in (a) betrachtete System. (c) Clustergröße  $S_{w,k}^{M3}$  bei verschiedenen Temperaturen für  $N = 2$ . (d) Maximalwert der Clustergröße  $S_{w,k}^{max}$  als Funktion der inversen Temperatur für die Methoden M1-M4 bei  $N = 4$  und  $N = 36$ . (e) Maximalwert der Clustergröße  $S_{w,k}^{max}$  als Funktion der inversen Temperatur für M1 und M3 bei verschiedenen Kettenlängen. (f) Maximum der Clustergröße und des Nicht-Gaussizitätsparameters für Temperaturen  $T_{iso} = T(\tau = 100ps)$  als Funktion der Kettenlänge, siehe Text für Details.

Konsistent mit dem in Abb. 5.26 beobachteten Verhalten des NGP zeigt sich bei Temperaturabsenkung ein Anwachsen des Maximums  $S_{w,k}^{max}$  und der Zeitkonstanten  $\tau_{Sw} = \tau_{Sw,k}$ . Dies unterstützt die Vorstellung einer Ausdehnung von Regionen sich kooperativ bewegender Teilchen, entsprechend des Modells von Adam und Gibbs [71]. Besonders deutlich wird die Zunahme der Heterogenität unter Abkühlung durch Insepektion des Maximums  $S_{w,k}^{max}$  als Funktion der Temperatur. In Abb. 5.30 (d) ist  $S_{w,k}^{max}$  für M1-M4 am Beispiel einer kurzen und einer langen Kette dargestellt. Wie bereits bei der Diskussion von Abb. 5.29 (a) angemerkt wurde, spielen intramolekulare Korrelationen eine nur untergeordnete Rolle bei der Ausbildung mobiler Regionen, da sich die Kurven der von Endgruppen domierten Methoden M1 & M3 nur geringfügig von den von Endgruppen bereinigten Methoden M2 & M4 unterscheiden. Insbesondere nimmt der Unterschied zwischen  $S_{w,k}^{M1,max}$  und  $S_{w,k}^{M2,max}$  sowie  $S_{w,k}^{M3,max}$  und  $S_{w,k}^{M4,max}$  mit steigender Kettenlänge ab, weshalb sich bei der nachfolgenden Diskussion auf M1 & M3 beschränkt wird. Weiterhin zeigt sich in Abb. 5.30 (e) beim Vergleich von  $S_{w,k}^{M1,max}$  und  $S_{w,k}^{M3,max}$  für verschiedene Kettenlängen ein im Rahmen des statistischen Fehlers identischer Temperaturverlauf. Dieser scheint in der verwendeten Darstellung marginal gekrümmt zu sein, entsprechend einem Verhalten  $\propto (T - T_0)^{-1}$ , jedoch kann aufgrund mangelnder Tieftemperaturdaten keine verlässliche Diskriminierung zwischen einem Arrhenius- und einem VFT-Gesetz getroffen werden. Beim Betrachten der in (e) präsentierten Daten für eine beliebige fest gewählte Temperatur, zeigt sich ein Anwachsen der maximalen Clustergröße  $S_{w,k}^{max}$  mit zunehmender Kettenlänge. Um zu ergründen, ob es sich dabei um einen generischen Polymereffekt handelt, welcher direkt an die Kettenlänge gekoppelt ist oder ob dieser Effekt schlichtweg aus der Kettenlängenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur und der damit einhergehenden Verschiebung der Zeitkonstanten resultiert, wird  $S_{w,k}^{max}$  für isokinetische Temperaturen  $T_{iso}$  bestimmt. Das Vorgehen ist analog zu dem bereits in Kap. 5.1.1.1 geschilderten. Durch Fixierung der Zeitkonstanten  $\tau_{Sw} = 100ps$  ergeben sich die korrespondierenden isokinetischen Temperaturen  $T_{iso}(\tau_{Sw})$  entsprechend Abb. 5.31 als Schnittpunkte mit den an die Daten angepassten VFT Funktionen. Die Clustergröße  $S_{w,k}^{max}(T_{iso})$  ergibt sich sodann durch Interpolation der in Abb. 5.30 (e) präsentierten Daten und ist in (f) als Funktion der Kettenlänge für die verwendeten 4 Selektionsmethoden dargestellt. Ebenso sind in (f) Daten für den Nicht-Gaussizitätsparameter bei der isokinetischen Temperatur  $T_{iso}(\tau_{a2} = 100ps)$  veranschaulicht. Sowohl für den NGP  $\alpha_2^{max}(T_{iso})$  als auch für die verschiedenen ermittelten Clustergrößen  $S_{w,k}^{max}(T_{iso})$  ist keine Kettenlängenabhängigkeit feststellbar. Somit folgt, dass für die Ausbildung der heterogenen Dynamik die Morphologie des zugrundeliegenden Systems von untergeordneter Bedeutung ist ein inhärenter Polymereffekt welcher an die Kettenlänge linearer Strukturen koppelt, ist insoweit nicht gegeben.

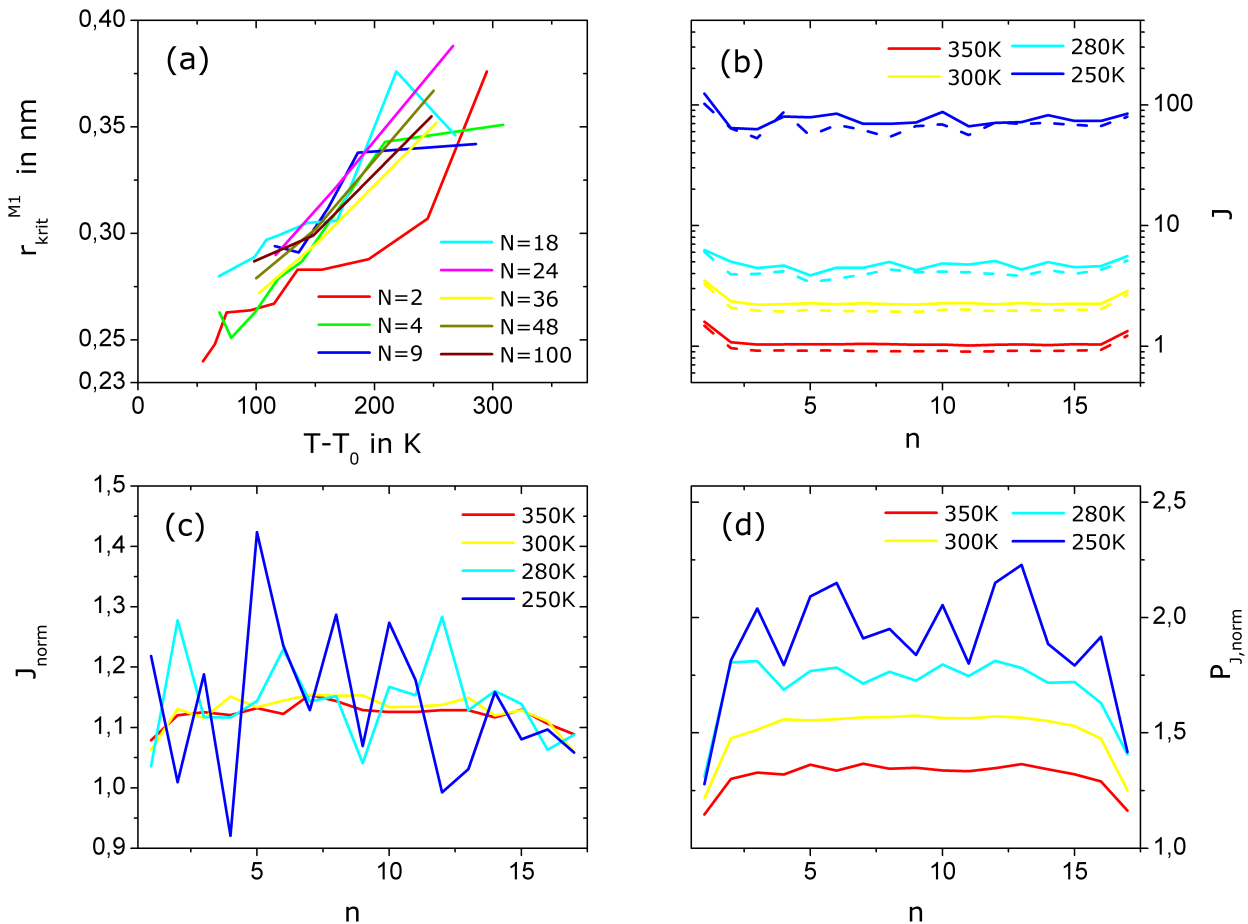


**Abbildung 5.31:** (a) Zeitkonstanten  $\tau_{Sw}^{M3}$  als Funktion der inversen Temperatur für verschiedene Kettenlängen. Die eingezeichneten Kurven repräsentieren an die Daten angepasste VFT Gesetze. (b) Isokinetische Temperatur  $T_{iso}$  ( $\tau = 100ps$ ) als Funktion der Kettenlänge für den NGP sowie die anhand verschiedener Methoden bestimmte Clustergröße.

Nachfolgend werden die Zeitkonstanten  $\tau_{Sw}$  analysiert. Hierzu sind diese beispielhaft für die Methode M3 in Abb. 5.31 (a) als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Es zeigt sich ein für alle Kettenlängen gekrümmter Verlauf, hinreichend gut beschreibbar durch ein VFT Gesetz. Dieses Verhalten zeigt sich auch für die übrigen, hier nicht explizit dargestellten Selektionsmethoden. Weiterhin ist die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten  $\tau_{Sw}$  vergleichbar zu der von  $\tau_{a2}$ , sowie zur Strukturrelaxationszeit  $\tau_S$ , siehe Abb. 5.28 sowie Abb. 5.3. Um diesen Sachverhalt eingehender zu beleuchten, wird die Kettenlängenabhängigkeit der isokinetischen Punkte  $T_{iso}(\tau = 100ps)$  analysiert. Letztere sind in Abb. 5.31 (b) für den NGP sowie die Cluster dargestellt. In allen Fällen zeigt sich ein deutlicher

Anstieg der isokinetischen Temperatur im Bereich kleiner Moleküle, wohingegen  $T_{iso}$  im langkettigen Bereich jeweils ein Plateau ausbildet. Diese Abhängigkeit von  $N$  wurde bereits in Kap. 5.1.1.1 für die Segmentrelaxation diskutiert und durch eine Dobkowski-Gleichung (5.9) interpoliert, welche auch für den Fall von  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$  eine adäquate Beschreibung gestattet. Desweiteren erweist sich im Rahmen des statistischen Fehlers die isokinetische Temperatur für die Zeitkonstante  $\tau_{sw}$  als unabhängig von der gewählten Selektionsmethode. Die in Abb. 5.31 veranschaulichten Zeitkonstanten und isokinetischen Temperaturen erinnert an den Verlauf der korrespondierenden Größen für die Segmentrelaxation und deutet auf eine Kopplung zwischen dynamischen Heterogenitäten und Strukturrelaxation hin. Diese Vermutung wird ausführlich in Kap. 5.1.2.4 diskutiert und führt auf eine neue und universelle Beschreibung für die Verknüpfung der individuellen Zeitkonstanten.

### 5.1.2.3 Kopplung von Torsion und Translation



**Abbildung 5.32:** (a) Mindestverschiebung  $r_{krit}^{M1}$  die ein Sauerstoffatom in der Zeitspanne  $\tau_{sw}$  mindestens zurückgelegt haben muss, um als mobil zu gelten, für verschiedene Kettenlängen als Funktion der reduzierten Temperatur  $T - T_0$ . Hierbei stellt  $T_0$  die singuläre Temperatur aus dem VFT Gesetz dar. (b) Positionsspezifische Anzahl der in der Zeitspanne  $\tau_{sw}$  absolvierten Sprünge  $J$  für OCCO Dieder in  $N = 18$ . Dieder mit einem mobilen Sauerstoffatom sind mit durchgezogenen Linien, zufällig ausgewählte Dieder mit gestrichelten Linien dargestellt. (c) Aus (b) extrahierte normierte Sprungzahl  $J_{norm}$  entsprechend Gl. (5.37). (d) Verhältnis der Wahrscheinlichkeit  $P_{J, mob}$  zu  $P_{J, z}$ , dass Anfangs- und Endzustand eines OCCO Dieders verschieden sind, für  $N = 18$ , s. Gl. (5.38) und Text für Details. Mobile Teilchen wurden anhand von Methode M3 selektiert, korrespondierende Daten für M4 sowie für  $N = 9$  finden sich im Anhang, s. Abb. 7.8 und zeigen identisches Verhalten.

Aufgrund der im vorangegangenen Kapitel präsentierten Daten und dazu angestellten Überlegungen wurde die unter Abkühlung zunehmend heterogen werdende Dynamik evident sowie quantitativ beschreibbar. Nachfolgend wird in diesem Kapitel der Frage nachgegangen, ob eine Kopplung zwischen Translations- und Diederdynamik vorliegt, d.h. spiegelt sich die translativ hohe Mobilität eines Teilchens in dem Verhalten des korrespondierenden Dieders wider. Der

Grund für diese Fragestellung ergibt sich unmittelbar durch temperaturabhängige Analyse der Mindesverschiebung  $r_{krit}$ . So zeigt sich durch Auftragen selbiger als Funktion der reduzierten Temperatur  $T - T_0$  ein kettenlängenunabhängiger Grenzwert von  $r_{krit} (T \rightarrow T_0) \approx 0,23nm$ , siehe Abb. 5.32 (a). Dies entspricht gerade der bei einem idealen Diedersprung zurückgelegten Distanz<sup>7</sup>. Folglich liegt die Vermutung nahe, dass mobile Teilchen Dieder zum Sprung zwingen. Der temperaturbedingte Anstieg in der Mindesverschiebung ließe sich sodann als Überlagerung der — in erster Näherung — temperaturunabhängigen Verschiebung von  $0,23nm$  aufgrund von Diedersprüngen und einer mit steigender Temperatur anwachsenden Translation kompletter Kettensegmente verstehen. Um obige Vermutung zu überprüfen, wird die Anzahl der Sprünge  $J$ , welche ein OCCO Dieder in der Zeitspanne  $\tau_{sw}$  durchführt betrachtet<sup>8</sup>. In Abb. 5.32 (b) ist die Anzahl der Diedersprünge positionsspezifisch für verschiedene Temperaturen beispielhaft für  $N = 18$  veranschaulicht. Es zeigt sich einerseits, dass die Sprungzahl mit sinkender Temperatur unabhängig von der Kettenposition  $n$  steigt, wodurch eine unterschiedliche T-Abhängigkeit der mittleren Diederwartezeit  $\tau_D$  und der Zeitskala heterogener Dynamik  $\tau_{sw}$  evident wird. Weiterhin zeigt sich durch Vergleich von  $J$  im Fall zufällig ausgewählter Dieder mit Diedern welche ein als mobil identifiziertes Sauerstoffatom enthalten, eine marginal höhere Sprunganzahl für letztere. Um die erhöhte Anzahl der Diedersprünge zu quantifizieren, wird die normierte Sprungzahl

$$J_{norm} = \frac{J_{mob}}{J_z} \quad (5.37)$$

betrachtet, welche das Verhältnis der Sprünge mobiler gegenüber zufällig ausgewählter Dieder darstellt. Hierbei ergibt sich anhand der in Abb. 5.32 (c), visualisierten Daten eine im Fall mobiler Sauerstoffatome lediglich geringe und von der Temperatur unabhängige Erhöhung der Diedersprünge um circa 10 – 15%. Aus Untersuchungen von Vogel et al. [38] zur Diedersprungstatistik in Polymeren ist bekannt, dass Rückkorrelationen mit sinkender Temperatur zunehmend bedeutender werden, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein erfolgter Sprung innerhalb kurzer Zeit durch Zurückspringen des Dieder in seine Anfangsposition negiert wird steigt unter Abkühlung. Unter diesem Gesichtspunkt ist verständlich, dass die Anzahl der durchgeführten Diedersprünge nur sehr begrenzt die translative Mobilität eines Teilchens widerspiegeln kann. Relevant für Mobilität scheint somit primär die Wahrscheinlichkeit zu sein, eine Änderung des Diederzustandes innerhalb der Zeit  $\tau_{sw}$  zu erreichen, die Anzahl der dazu notwendigen Sprünge ist irrelevant. Folglich wird die Observable  $P_J$ , welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass sich Anfangs- und Endzustand eines Dieder unterscheiden, als möglicher Indikator translativer Mobilität betrachtet. Um die diesbezügliche Präferenz mobiler Dieder gegenüber dem Mittelwert herauszustellen, wird die normierte Größe

$$P_{J,norm} = \frac{P_{J,mob}}{P_{J,z}} \quad (5.38)$$

analysiert. Hierbei kennzeichnen  $P_{J,mob}$  und  $P_{J,z}$  jeweils die Wahrscheinlichkeit im Fall mobiler bzw. zufällig ausgewählter Dieder. Anhand der in Abb. 5.32 (d) präsentierten Daten zeigt sich, dass  $P_{J,norm}$  stets Werte  $\geq 1$  annimmt, d.h. mobile Teilchen innerhalb eines Dieder erhöhen die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Änderung des Diederzustandes innerhalb von  $\tau_{sw}$ . Dieser Effekt nimmt mit sinkender Temperatur zu, erkennbar durch den sukzessiven Anstieg in  $P_{J,norm}$  unter Abkühlung. Dies ist konsistent mit der eingangs bei der Diskussion von Abb. 5.32 (a) dargelegten Vorstellung einer überlagerten Dynamik bestehend aus Diedersprüngen und reiner Translation. Da Verschiebungen aufgrund von Translation kompletter Kettensegmente mit sinkender Temperatur zunehmend unbedeutender werden, erhöht sich die Relevanz der aus Diedersprüngen resultierenden Verschiebung, dies führt folglich zu einer erhöhten Korrelation  $P_{J,norm}$ . Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die in Abb. 5.32 präsentierten Daten und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen unabhängig von der Kettenlänge, sowie der zugrundegelegten Selektionsmethode der Clusteranalyse sind. Entsprechende Daten für  $N = 9$  sowie M3 finden sich im Anhang, siehe Abb. 7.8.

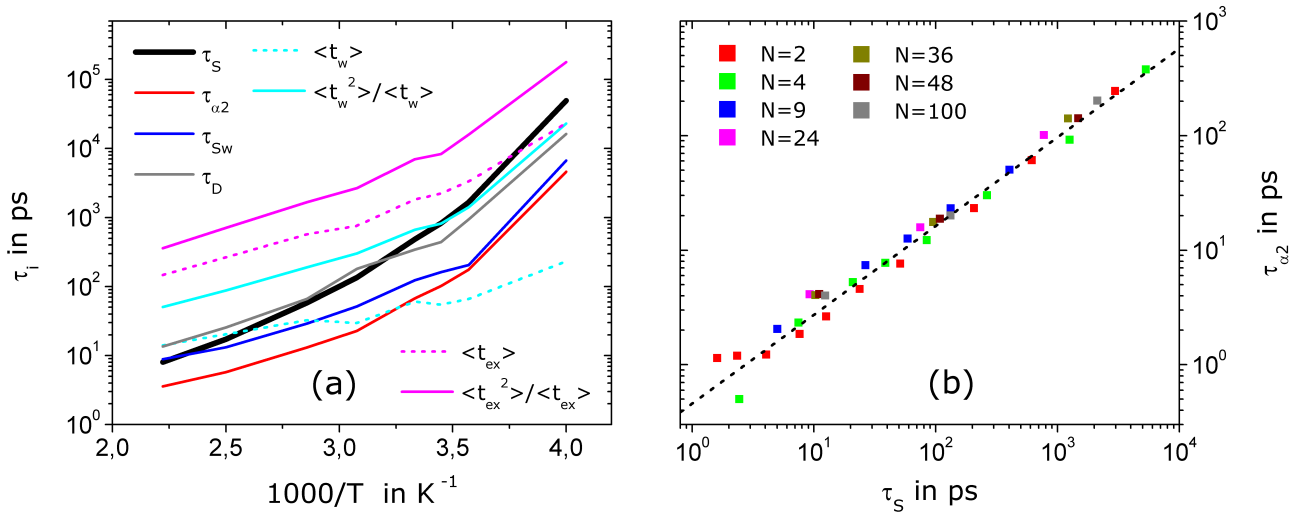
#### 5.1.2.4 Hyperskalierung

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln verschiedenste molekulare Prozesse intensiv untersucht wurden, ist es nun das primäre Ziel dieses Abschnitts die Zeitskalen der korrespondierenden Observablen zu vergleichen und somit Korrelationen zwischen selbigen aufzuzeigen. Hintergrund dieser Untersuchungen ist das bisher nur rudimentär erforschte Zusammenspiel zwischen der Dynamik hochmobiler Cluster (highly mobile clusters: HMC) und der Strukturrelaxation. So finden sich in der Literatur [61, 62, 66] zwar qualitative Angaben über die relative Lage der jeweiligen Zeitkonstanten

<sup>7</sup> Da bei der Analyse lediglich Sauerstoffatome betrachtet wurden, ergibt sich als Referenzdieder: OCCO. Die Bindungslänge zwischen O und C ergibt sich gemäß Tab. 3.1 im Mittel zu  $0,140nm$  und der Diederwinkel liegt entsprechend Abb. 5.41 nahe dem idealen Wert von  $109,5^\circ$ . Somit ergibt sich eine zurückgelegte Distanz von  $0,229nm$ .

<sup>8</sup> Um das thermische Rauschen, bzw. hochfrequente Pseudo-Sprünge aufgrund von atomaren Vibrationsbewegungen zu unterdrücken, wurde ein Diedersprung nur als solcher identifiziert, wenn der Torsionswinkel  $\theta$  um mindestens  $10^\circ$  außerhalb des vorherigen Diederzustands liegt. Zur Veranschaulichung der Diederzustände s. Abb. 5.41.

zueinander, eine belastbare Relation zur quantitativen Beschreibung existiert bisher jedoch nicht. Die durch MD Simulationen im Rahmen dieser Arbeit produzierte umfangreiche Datenmenge deckt einen beträchtlichen Parameterraum ab und wird nun dazu genutzt eine formale Beziehung für die Kopplung der einzelnen Prozesse abzuleiten. Innerhalb der Datenanalyse wird unter anderem auch auf das von Ngai et al. [105, 106] entwickelte und in Kap. 4.1.2 skizzierte Kopp- lungsschema (coupling scheme: CS) eingegangen. Ebenso wird die von Stanley et al. [100] vorgeschlagene Identität kooperativ rearrangierenden Regionen (cooperatively rearranging regions: CRR) und hochmobiler Cluster überprüft.



**Abbildung 5.33:** (a) Temperaturverlauf verschiedener Zeitkonstanten für  $N = 18$  im Überblick ( $p = 1\text{ bar}$ ). Die Clusterzeit  $\tau_{Sw}$  stellt den Mittelwert über die individuellen Methoden M1-M4 dar. Die Diederkorrelationszeit  $\tau_D$ , die arithmetisch gemittelte Sprungzeit  $\langle t_w \rangle$ , die zeitgewichtet gemittelte Sprungzeit  $\langle t_w^2 \rangle / \langle t_w \rangle$ , sowie die korrespondierenden Erkundungszeiten  $\langle t_{ex} \rangle$ ,  $\langle t_{ex}^2 \rangle / \langle t_{ex} \rangle$  beziehen sich jeweils auf den OCCO-Dieder. (b) Zeitkonstante  $\tau_{\alpha2}$  des Nicht-Gaussizitätsparameters für verschiedene Temperaturen und Kettenlängen als Funktion der segmentellen Relaxationszeit  $\tau_S$ . Die schwarz eingezeichnete Kurve entspricht einem Potenzgesetz nach Gl. 5.39, die korrespondierenden Parameter sind in Tab. 5.4 aufgeführt.

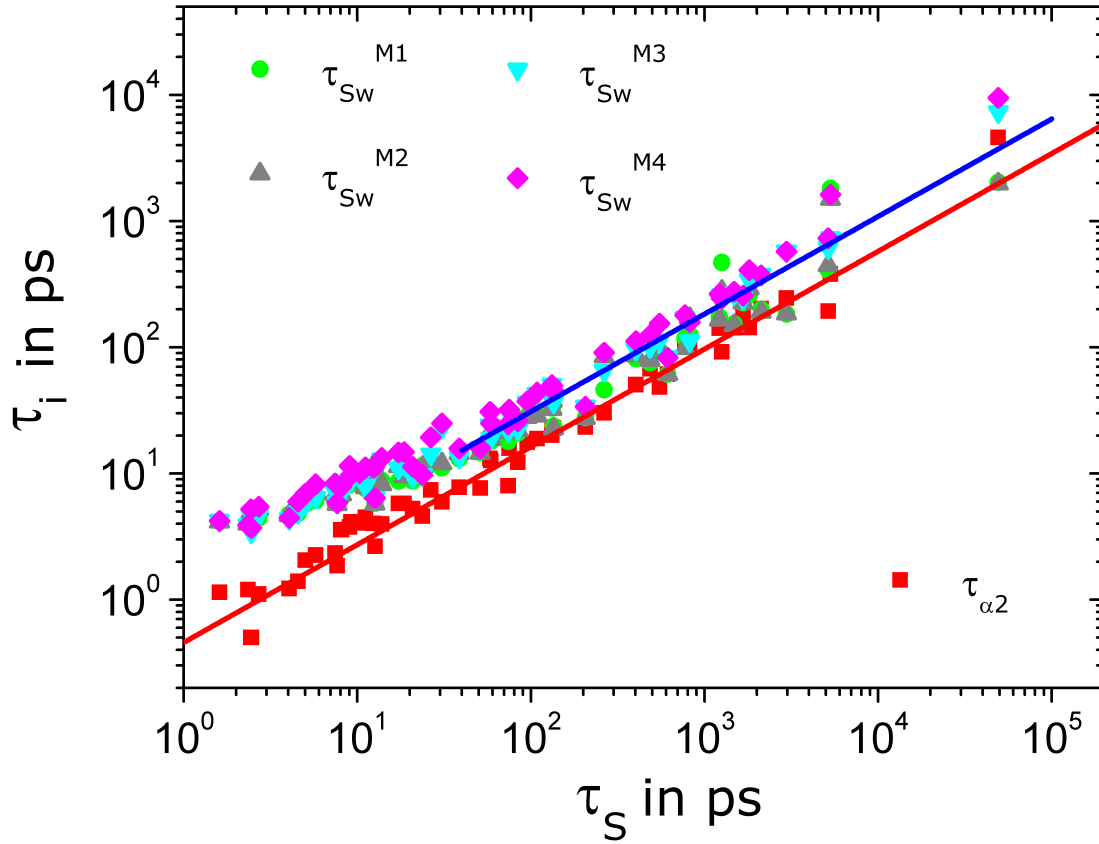
Die Zeitkonstante der segmentellen Relaxation  $\tau_S$  wurde eingehend in Kap. 5.1.1 charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, dass der Streckungsparameter  $\beta$  — welcher die Abweichung von einem linear exponentiellen Korrelationsabfall beschreibt — nur teilweise auf intramolekulare Mittelungseffekte zurückgeführt werden kann, wodurch implizit auf das Vorhandensein dynamischer Heterogenitäten geschlossen wurde. Diese wurden anschließend in Kap. 5.1.2.1 mit Hilfe verschiedener Methoden definiert und sodann in Kap. 5.1.2.2 evaluiert. Es wurde festgestellt, dass die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten  $\tau_S$ ,  $\tau_{\alpha2}$  und  $\tau_{Sw}$  jeweils einem VFT-Gesetz folgt, s. Abb. 5.3, 5.28 und 5.31. Der Verlauf dieser Zeitkonstanten ist in Abb. 5.33 (a) beispielhaft für  $N = 18$  veranschaulicht. Zusätzlich sind darin noch verschiedene Zeitkonstanten bezüglich des OCCO-Dieders dargestellt, auf welche weiter unten eingegangen wird. Im Fokus der Betrachtung stehen vorläufig nur  $\tau_{\alpha2}$ ,  $\tau_{Sw}$  und  $\tau_S$ . Um die Verknüpfung zwischen räumlich heterogener Dynamik (spatially heterogeneous dynamics: SHD) und Strukturrelaxation quantitativ zu erfassen, ist in Abb. 5.33 (b) die Größe  $\tau_{\alpha2}$  als Funktion von  $\tau_S$  für verschiedene  $T$  und  $N$  aufgetragen. Es ist leicht ersichtlich, dass die dargestellten Daten auf eine gemeinsamen Kurve kollabieren, welche innerhalb der doppeltlogarithmischen Darstellung einen linearer Verlauf aufweist und somit eine Verknüpfung entsprechend einem Potenzgesetz nach Gl. 5.39 impliziert<sup>9</sup>.

$$\tau_i = a_H \cdot \tau_S^{b_H} \quad (5.39)$$

Deutlich hervorzuheben ist an dieser Stelle die gefundene Kettenlängenunabhängigkeit, welche nochmals bestätigt, dass räumlich heterogene Dynamik ein systemimmanentes Phänomen unterkühlter Flüssigkeiten darstellt unabhängig von ihrer Kettenlänge. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen aus Kap. 5.1.2.2, in denen eine von der Selektionsmethode unabhängige Zeitkonstante offensichtlich wurde, s. Abb. 5.30 (a) + (b). Insbesondere ist durch die Identität positionsun- spezifischer (M1, M3) und positionsspezifischer (M2, M4) Methoden ersichtlich, dass dynamische Heterogenitäten kein

<sup>9</sup> Die Zeitkonstante  $\tau_i$  steht stellvertretend für Zeitkonstanten aus SHD ( $\tau_{\alpha2}$ ,  $\tau_{Sw}$ ), sowie der Diederdynamik ( $\tau_D$ ,  $\langle t_w \rangle$ ,  $\langle t_w^2 \rangle / \langle t_w \rangle$ ,  $\langle t_{ex} \rangle$ ,  $\langle t_{ex}^2 \rangle / \langle t_{ex} \rangle$ ).

Effekt hochmobiler Kettenenden sind.



**Abbildung 5.34:** Zeitkonstante des Nicht-Gaussizitätsparameters  $\tau_{\alpha 2}$  und der hochmobilen Cluster  $\tau_{sw}$  für verschiedene Temperaturen, Drücke und Kettenlängen als Funktion der segmentellen Relaxationszeit  $\tau_s$ . Die rot und blau eingezeichneten Kurven entsprechen Potenzgesetz nach Gl. 5.39, jeweils angepasst an  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$ . Die korrespondierenden Parameter sind in Tab. 5.4 aufgeführt.

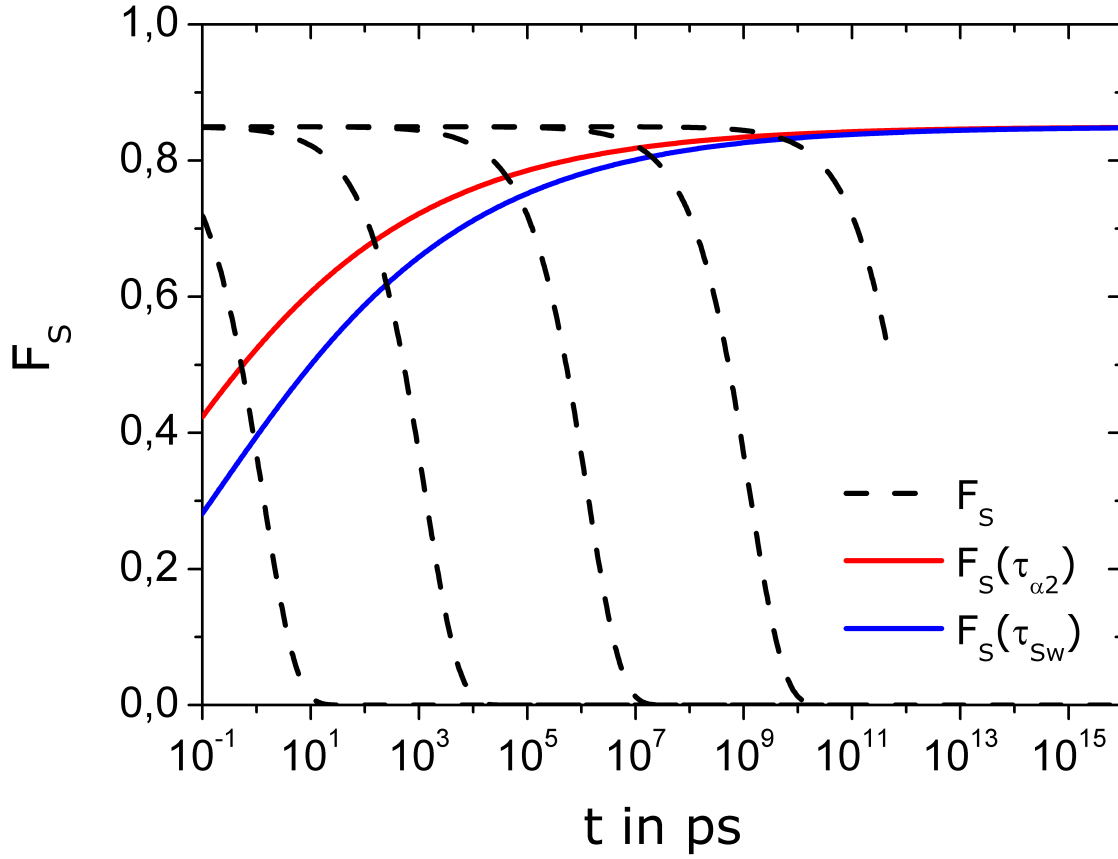
Zur weiteren Analyse sind in Abb. 5.34 die Zeitkonstante des Nicht-Gaussizitätsparameters  $\tau_{\alpha 2}$  sowie die Zeitkonstante der hochmobilen Cluster für die Methoden M1-M4 als Funktion von  $\tau_s$  dargestellt. Die veranschaulichten Daten erstrecken sich dabei über den kompletten innerhalb der Simulationen zugänglichen Druck-, Temperatur- und Kettenlängenbereich. Die Inspektion von  $\tau_{\alpha 2}$  lässt erkennen, dass das in Abb. 5.33 (b) gefundene Potenzgesetz Gl. (5.39) unverändert gültig ist, der Einfluss von  $N$ ,  $T$  und  $p$  auf  $\tau_{\alpha 2}$  lässt sich somit kondensiert durch die Relaxationszeit  $\tau_s$  erfassen. Selbiges gilt im Bereich  $\tau_{sw} \gtrsim 10ps$  auch für die Zeitkonstante der hochmobilen Cluster<sup>10</sup>. Diese weist unabhängig von der verwendeten Selektionsmethode stets identisches Verhalten auf, weshalb im Folgenden lediglich die über M1-M4 gemittelte Zeitkonstante betrachtet wird.

Die in Abb. 5.34 veranschaulichte und durch Gl. (5.39) beschriebene Verknüpfung räumlich heterogener Dynamik und segmenteller Relaxation ist eines der wesentlichen Ergebnisse dieses Kapitels. Die quantitative Beschreibung der Kopplung ist neuartig und wird hiermit als *Hyperskalierung* bezeichnet, wodurch die simultane Berücksichtigung von Druck-, Temperatur- und Kettenlängeneffekten durch nur eine einzige Variable zum Ausdruck gebracht werden soll.

Durch Anpassen von Gl. (5.39) an  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$  ergibt sich ein in beiden Fällen identischer Wert für den Exponenten von  $b_H \approx 0,77$ , s. Tab. 5.4. Dies spiegelt die enge Beziehung zwischen SHD und HMC wider und führt zu einem parallelen Verlauf der entsprechenden Kurven in Abb. 5.34. Weiterhin wird die in der Literatur [61, 62, 66] qualitativ beschriebene

<sup>10</sup> Die beobachtete Abweichung bei kleinen Zeiten ist sehr wahrscheinlich ein Resultat der sich dort nur geringfügig ausbildenden Cluster, wodurch die korrespondierende Zeitkonstante auch nur schwer zugänglich ist.





**Abbildung 5.35:** Exemplarischer Verlauf der Streufunktion  $F_S$ , welche die segmentellen Relaxation charakterisiert. Der Vibrationsabfall in  $F_S$  wurde mit 0,15 als konstant angenommen und konsequent ausgeblendet; es gilt  $\beta = 0,7$ . Die zu den Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$  korrespondierenden Werte der Streufunktion sind in rot bzw. blau eingezeichnet und wurden entsprechend Gl. 5.39 berechnet.

Lage von  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$  als der Strukturrelaxation vorgelagerte Prozesse bestätigt. Aufgrund von  $b_H < 1$  verschiebt sich das Verhältnis  $\tau_S/\tau_i$  der Zeitkonstanten zueinander bei Annäherung an den Glasübergang. Während es im ps-Bereich noch in der Nähe von 1 liegt, weist es am Glaspunkt, d.h. bei  $\tau_S = 100s$ , durch Extrapolation des gefundenen Verlaufs folgende Werte auf:  $\tau_S/\tau_{\alpha 2} = 3084$  bzw.  $\tau_S/\tau_{sw} = 1710$ . Der Unterschied von circa 3 Größenordnungen legt die Vermutung nahe, die Bewegung der hochmobilen Teilchen als *Elementarschritt* der strukturellen Relaxation anzusehen. So bedarf es mit Annäherung an den Glasübergang einer zunehmenden Anzahl dieser lokalen Elementarprozesse bis die makroskopische Probe strukturell relaxiert ist. Zum besseren Verständnis ist dieser Sachverhalt in Abb. 5.35 direkt in der Zeitdomäne visualisiert. Der Verlauf der Streufunktion  $F_S$ , welche die segmentellen Relaxation charakterisiert, ist durch schwarz gestrichelte Linien exemplarisch<sup>11</sup> für  $\beta = 0,7$  dargestellt. Anhand von Gl. (5.39) lassen sich die Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$ , sowie die dazu korrespondierenden Werte der Streufunktion  $F_S(\tau_{\alpha 2})$  und  $F_S(\tau_{sw})$  berechnen. Diese sind jeweils rot bzw. blau eingezeichnet. Die mit ansteigender Relaxationszeit  $\tau_S$  stattfindende Trennung der Zeitkonstanten ist klar erkenntlich, so findet schließlich am Glaspunkt die Bewegung der hochmobilen Teilchen zu einer Zeit statt, bei der sich das Gros der Teilchen noch im sogenannten Käfigplateau befindet.

Dieses Bild ist kongruent den Vorstellungen des Kopplungsschemas von Ngai et al. [61, 62, 66], s. Kap. 4.1.2. Analog zu Gl. (5.39) lässt sich innerhalb des CS aus Gl. (4.22) - (4.25) folgende Relation für die primitive Relaxation  $\tau_{pri}$  — welche den elementaren Prozess der Relaxation darstellt und hier zunächst variabel mit  $\tau_i$  bezeichnet wird — ableiten:

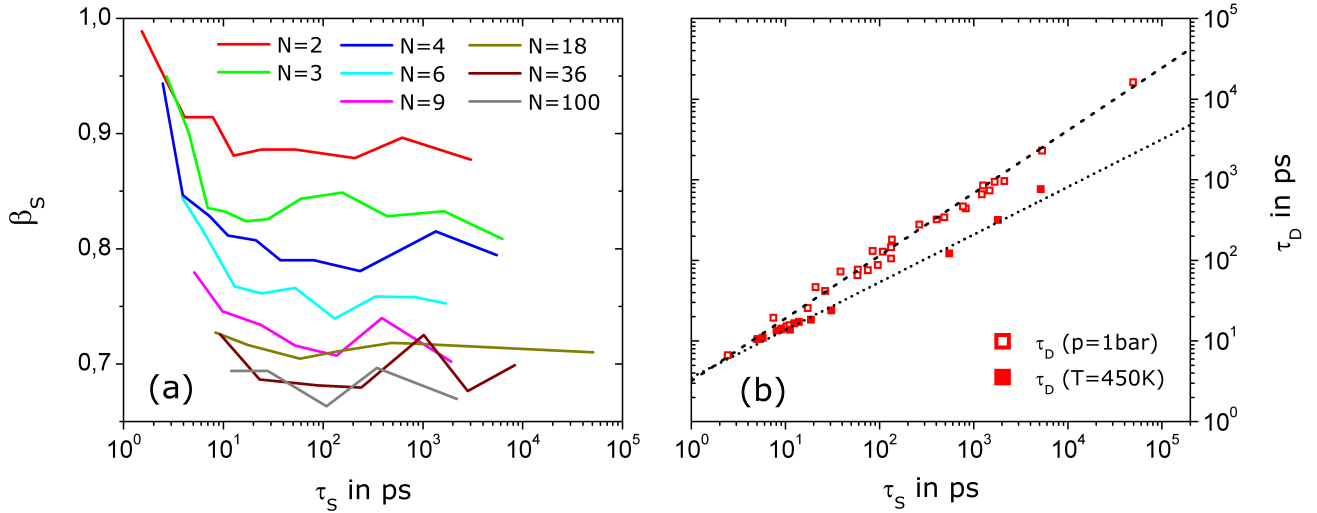
$$\tau_i = t_c^{1-\beta} \cdot \tau_S^\beta \quad (5.40)$$

Durch Vergleich mit Gl. (5.39) ergeben sich folgende Zuordnungen:

$$t_c^{1-\beta} = a_H \quad (5.41)$$

<sup>11</sup> Der Streckungsparameter  $\beta$  ist im Normalfall — wie bereits in Kap. 5.1.1.1 gezeigt wurde — abhängig von  $N$ ,  $T$  und  $p$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde  $\beta = 0,7$  fix gewählt, dies ändert nichts an der Physik, das dargestellte Verhalten spiegelt somit den Fall großer  $N$  wider. Der Vibrationsabfall in  $F_S$  wurde mit 0,15 als konstant angenommen und konsequent ausgeblendet.





**Abbildung 5.36:** (a) Streckungsparameter  $\beta_S$  der Streufunktion  $F_S$  als Funktion der korrespondierenden segmentellen Relaxationszeit  $\tau_S$  für verschiedene Kettenlängen  $N$ . (b) Zeitkonstante  $\tau_D$  der Diederautokorrelationsfunktion  $F_\theta$  (s. Abb. 7.9) des OCCO-Dieder als Funktion der Strukturrelaxation  $\tau_S$ . Offene Symbole stellen Daten zu verschiedenen Temperaturen ( $p = 1$  bar), ausgefüllte Symbole Daten zu verschiedenen Drücken ( $T = 450$  K) dar. An die Daten angepasste Potenzgesetze nach Gl. (5.39) sind jeweils gestrichelt und gepunktet dargestellt.

$$\beta = b_H \quad (5.42)$$

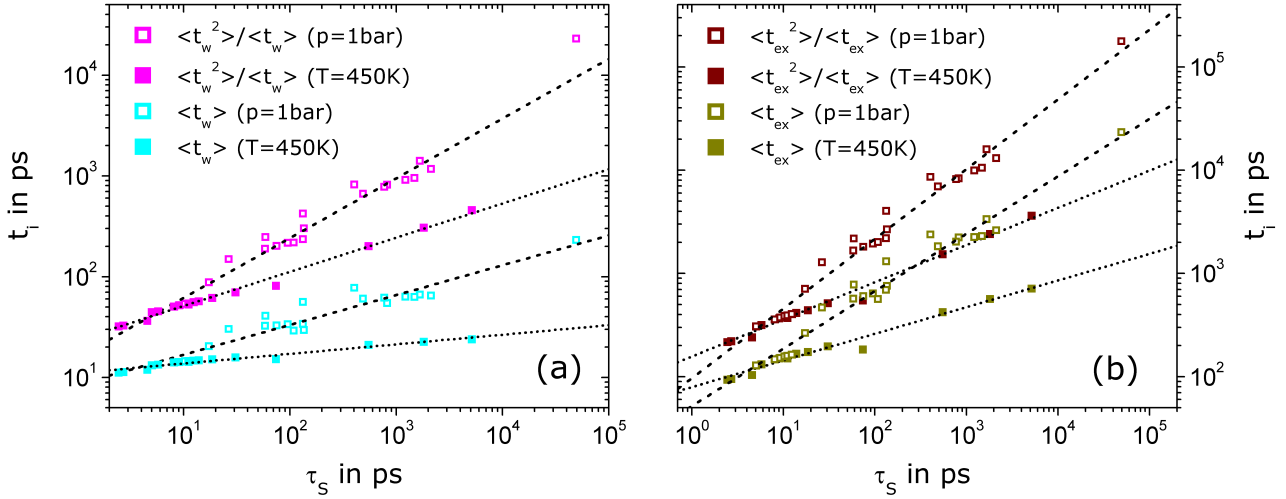
Anhand der in Abb. 5.7 präsentierten Daten ist ersichtlich, dass die durch Gl. (5.40) - (5.42) gegebenen Implikationen des CS für  $\tau_{a2}$  bzw.  $\tau_{sw}$  unzutreffend sind. So ergibt sich im Rahmen der Hyperskalierung ein konstanter Wert von  $b_H = 0,77$ . Dies steht im Widerspruch zu der Identifikation  $b_H = \beta$ , da der Streckungsparameter keine Konstante darstellt, sondern vielmehr unter Temperaturerniedrigung und bei Zunahme der Kettenlänge bzw. des Drucks absinkt. Obwohl für hinreichend kleine  $T$  bzw. große  $p$  der Streckungsparameter nahezu konstant ist, weist selbiger noch einen von  $N$  abhängigen Wert auf. Dieser Sachverhalt wurde bereits in Kap. 5.1.1.1 ausführlich erörtert und ist in Abb. 5.36 (a) durch  $\beta_S(\tau_S)$  dargestellt. Selbst wenn nur die Plateauwerte  $\beta(N)$ , welche ab  $\tau_S \approx 100$  ps angenommen werden, zur Betrachtung herangezogen werden, so implizieren diese eine mit wachsendem  $N$  abnehmende Steigung der in Abb. 5.34 dargestellten Geraden. Hieraus können 2 disjunkte Schlüsse aus der Anwendung des CS auf die gefundenen Hyperskalierung gezogen werden. Zum einen lässt sich argumentieren, dass das Kopplungsschema nicht in der Lage ist die Daten adäquat zu beschreiben und somit keine valide Abbildung der physikalische Realität darstellt, kurz: das CS ist falsch. Andererseits definieren Ngai et al. innerhalb ihres Konzeptes den Prozess der Primärrelaxation nicht konkret, sondern nur abstrakt als einen existenten Elementarschritt, welcher der strukturellen Relaxation zugrundeliegt. Demzufolge ist es denkbar, dass das Kopplungsschema gültig ist, jedoch die durch das Modell von Adam & Gibbs [71] sowie die Untersuchungen von Stanley et al. [100] nahegelegte Identifikation  $\tau_{pri} = \tau_{sw}$  nicht in Einklang mit dem CS ist.

Aus dem vorangegangenen Kapitel ist bekannt, dass Torsion und Translation korreliert sind. Zur weiteren Untersuchung dieser Kopplung wird die Diederautokorrelationsfunktion  $F_\theta$  betrachtet. Diese ist ein Maß für die Korrelation des aktuellen Diederwinkels  $\theta(t_0 + t)$  mit seinem Ursprungswert  $\theta(t_0)$ , sie kennzeichnet somit die Korrelation der Diederzustände und ist wie folgt definiert [307, 308]:

$$F_\theta(t) = \frac{\langle \cos(\theta(t_0 + t)) \cos(\theta(t_0)) \rangle - \langle \cos(\theta(t_0)) \rangle^2}{\langle \cos^2(\theta(t_0)) \rangle - \langle \cos(\theta(t_0)) \rangle^2} \quad (5.43)$$

Aufgrund der Sonderstellung der Sauerstoffatome bei der bisherigen Evaluation dynamischer Größen, werden bei der nachfolgenden Analyse der Diederdynamik lediglich OCCO-Dieder betrachtet. Der Verlauf von  $F_\theta$  ist ähnlich dem Korrelationszerfall in  $F_S$  und im Anhang in Abb. 7.9 am Beispiel  $N = 100$  für verschiedenen Temperaturen dargestellt. Analog zu der bereits in Kap. 5.1.1.1 eingeführten Vorgehensweise, lässt sich die Autokorrelation der Dieder durch eine Zeitkonstante  $\tau_D$  charakterisieren, welche einem Abfall der zugehörigen Korrelationsfunktion auf  $1/e$  entspricht:

$$F_\theta(\tau_D) = \frac{1}{e} \quad (5.44)$$



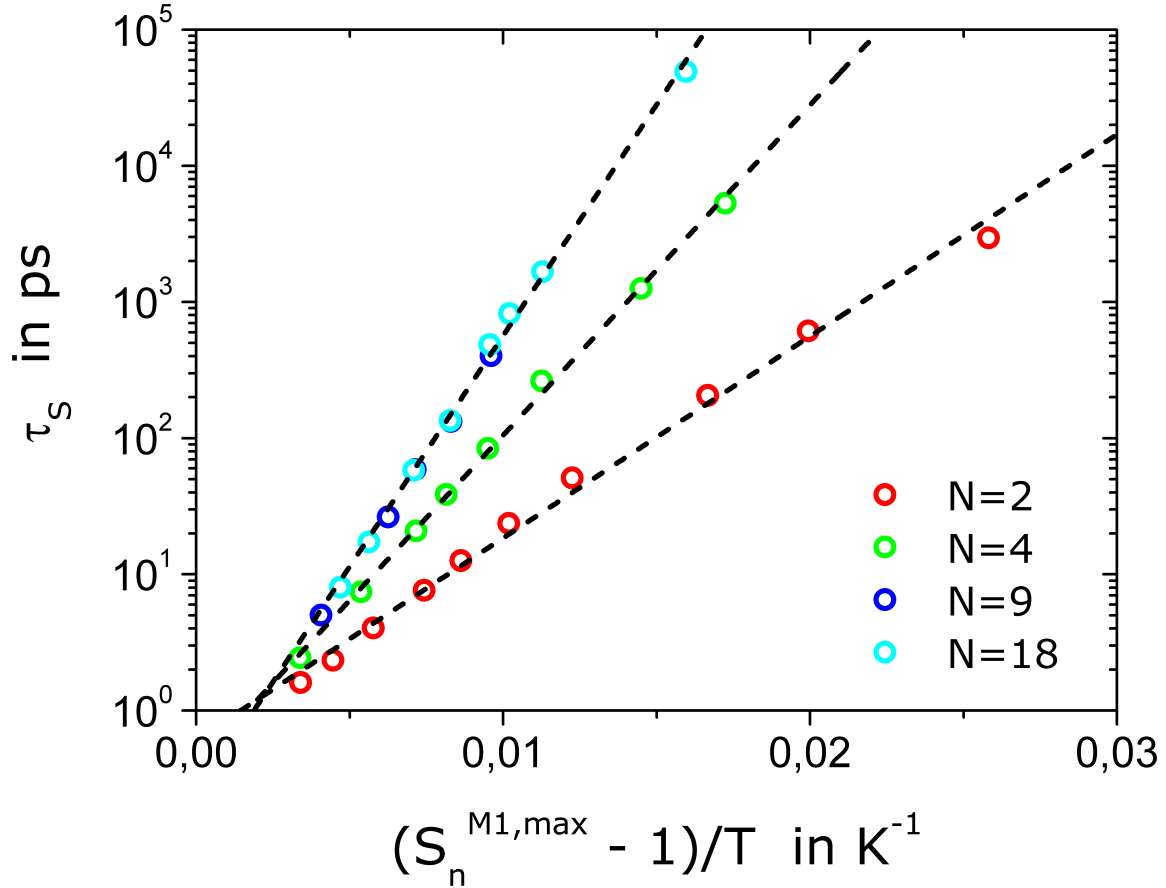
**Abbildung 5.37:** (a) Arithmetischer Mittelwert  $\langle t_w \rangle$  sowie zeitlicher Mittelwert  $\langle t_w^2 \rangle / \langle t_w \rangle$  der Wartezeit zwischen 2 Sprüngen des OCCO-Dieder als Funktion der Strukturrelaxation  $\tau_s$  für verschiedene  $N$ ,  $T$ ,  $p$ . Potenzgesetze entsprechend Gl. 5.39 sind für konstanten Druck gestrichelt und für konstante Temperatur gepunktet eingezeichnet, die korrespondierenden Parameter finden sich in Tab. 5.4. (b) Erkundungszeit  $t_{ex}$  des OCCO-Dieder, die Darstellung ist analog zu (a).

Die so gewonnenen Zeitkonstanten  $\tau_D$  sind in Abb. 5.36 (b) als Funktion der Strukturrelaxation  $\tau_s$  für verschiedene  $N$ ,  $T$  und  $p$  dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass die im Fall der räumlich heterogenen Dynamik vorgefundene Hyperskalierung für die Dieder nur begrenzt gilt. So ist der Einfluss des Drucks auf die Struktur- und Diederrelaxation von dem Einfluss der Temperatur verschieden. Dies führt dazu, dass sich unter Variation von  $p$  und  $T$  zwei separate Kurven ergeben, welche getrennt mit dem durch Gl. (5.39) gegebenen Potenzgesetz angepasst werden können. Die entsprechenden Parameter sind in Tab. 5.4 aufgeführt. Der Skalierungsparameter  $b_H$  weist unter Variation von  $T$  den Wert  $b_H^T \approx 0,77$  auf, welcher identisch zu dem für  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$  beobachteten Wert. Dies unterstreicht die bereits angesprochene und in Kap. 5.1.2.3 analysierte Verknüpfung zwischen Diederdynamik und translativer Mobilität.

Um weiter zu verdeutlichen, dass die durch Gl. 5.43 definierte Korrelationsfunktion ein sinnvolles Maß zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens von Dieder ist, wird die Wartezeit  $t_w$  zwischen 2 aufeinanderfolgenden Diedersprüngen betrachtet. Konkret wird diese — den Ideen von Bingemann et al. [308] folgend — jeweils arithmetisch  $\langle t_w \rangle$  und zeitlich gemittelt  $\langle t_w^2 \rangle / \langle t_w \rangle$  betrachtet<sup>12</sup>. Zusätzlich wird auch die sogenannte Erkundungszeit  $t_{ex}$ , in beiden Mittelungsformen inspiziert. Diese ist identisch mit der Zeit, welche ein Dieder benötigt, um alle 3 Diederzustände ( $g^-$ ,  $t$ ,  $g^+$ ) mindestens einmal anzunehmen. Die so gemittelten Sprung- und Erkundungszeiten sind in Abb. 5.37 für verschiedene  $N$ ,  $T$  und  $p$  jeweils als Funktion der Segmentrelaxation  $\tau_s$  dargestellt. Ähnlich dem für  $\tau_D$  beobachteten Verhalten zeigt sich auch für die nun betrachteten Größen eine Diskrepanz zwischen Druck- und Temperatureinflüssen, wodurch eine Aufspaltung der Daten in jeweils 2 für verschiedene  $T$  und  $p$  separate Kurven resultiert. Diese sind in Abb. 5.37 (a) für die Wartezeiten und in (b) für die Erkundungszeiten veranschaulicht, dabei sind in schwarz gemäß Gl. (5.39) gegebene Potenzgesetze eingezeichnet. Anhand der in Tab. 5.4 aufgeführten Parameter, welche Werte deutlich unterhalb von  $b_H = 0,77$  aufweisen, zeigt sich, dass der Diedersprung als solcher, welcher sich in der Wartezeit  $t_w$  widerspiegelt, eine geringere Sensitivität gegenüber Druck und Temperatur besitzt, als dies durch die Relaxationsfunktion  $F_\theta$  und den daraus resultierenden Verlauf der Relaxationszeit  $\tau_D$  zunächst impliziert wird. Selbiges gilt für die Erkundungszeit  $t_{ex}$ , auch diese besitzt eine geringe Druck- und Temperaturabhängigkeit, als  $\tau_D$ . Erklären lässt sich dieser Sachverhalt durch die Zunahme sogenannter *Vorwärts-Rückwärts Sprünge* (VRS), welche bei Annäherung an den Glasübergang verstärkt auftreten und dazu führen, dass die individuellen Diedersprünge nicht mehr unabhängig voneinander, sondern miteinander korreliert sind. So zeichnet sich eine zunehmend erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür ab, dass der einem Diedersprung folgende Sprung

<sup>12</sup> Der Unterschied zwischen arithmetischem und zeitlichem Mittelwert lässt sich anschaulich wie folgt verstehen. Beobachtet man die Konformation eines Dieders eine ausreichend lange Zeitspanne  $\Delta t$ , so treten dabei  $n_D$  Diedersprünge auf, die arithmetisch gemittelte Wartezeit ist dann identisch dem Quotienten  $\Delta t / n_D$ . Betrachtet man dagegen für jeden Zeitpunkt  $t_i$  innerhalb der Zeitspanne  $\Delta t$  die Wartezeit des aktuell angenommenen Diederzustandes, so entspricht dies der zeitlich gemittelten Wartezeit. Die beiden Mittelungsprozesse sind analog der im Rahmen der Clusteranalyse vorgestellten anzahl- und gewichtsgemittelten Clustergröße  $S_n$  bzw.  $S_w$ . Es gilt stets:  $\langle t_w^2 \rangle / \langle t_w \rangle \geq \langle t_w \rangle$ .

wieder zur Annahme der ursprünglichen Konformation führt<sup>13</sup>. Die Tatsache, dass Diedersprünge beim Ausfrieren des Systems nicht mehr statistisch unabhängig voneinander sind, d.h. keinen Markovprozess darstellen, wurde bereits durch Vogel [38] ausgiebig untersucht, weshalb für detailliertere Betrachtungen hinsichtlich der Sprungcharakteristik an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird. Für die aktuelle Betrachtung ist lediglich die Existenz des Phänomens zunehmender Vorwärts-Rückwärts Sprünge von Relevanz, wodurch ersichtlich wird weshalb eine wachsende Anzahl an Sprüngen zur Diederrelaxation  $\tau_D$  notwendig ist und damit die beobachtete Diskrepanz zwischen  $t_w$  und  $\tau_D$  erklärt werden kann. Bestätigt wird dies durch das Verhalten der Erkundungszeit  $t_{ex}$ , deren Skalierungsparameter  $b_H^T$ ,  $b_H^P$  näher am für  $\tau_D$  gemessenen Verhalten liegen, als dies für die Wartezeit  $t_w$  der Fall ist. Ursache dafür ist die teilweise Unterdrückung korrelierter VRS innerhalb der Definition von  $t_{ex}$ .



**Abbildung 5.38:** Zeitkonstante der strukturellen Relaxation als Funktion der temperaturnormierten reduzierten Clustergröße. Die für verschiedene Kettenlängen veranschaulichten Daten wurden jeweils durch Gl. (5.45) interpoliert, die entsprechenden Kurven sind schwarz eingezeichnet.

Aufbauend auf der in Abb. 5.34 gefundenen Hyperskalierung dynamischer Heterogenitäten wird nachfolgend der von Stanley et al. [100] vorgeschlagenen Identifikation hochmobiler Cluster mit den von Adam & Gibbs postulierten kooperativ rearrangierenden Regionen nachgegangen. Die Arbeit von Stanley et al. ist in Kap. 4.1.2 umrissen und liefert als Kernaussage die durch Gl. (4.20) zum Ausdruck gebrachte Proportionalität zwischen der reduzierten Clustergröße  $S_n^{max} - 1$  und der reziproken Exzess-Konfigurationsentropie  $1/S_c$ . Wird der im Rahmen der AG-Theorie abgeleitete Verlauf der Strukturrelaxation zugrundegelegt, so lässt sich die unter Abkühlung beobachtete Divergenz von  $\tau_s$  auf das Anwachs-

<sup>13</sup> Dies kann sehr einfach durch das Bild eines an beiden Enden fixierten Gummibandes verstanden werden. Ein Diedersprung entspricht in diesem Bild einer Verdrillung des Gummibandes, die fixierten Enden symbolisieren die relevante Gesamtheit der an den Dieder angrenzenden Kettensegmente. Die Torsion des Gummibandes stellt einen energetisch ungünstigen Zustand dar. Aufgrund der Zeitskalentrennung von einzelnen Diedersprüngen (schnell, da lokal) und der Relaxation angrenzender Kettenabschnitte (langsam, da kooperativ), ist die Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung des Dieders erhöht.

sen der Clustergröße zurückführen. Entsprechend Gl. (4.21) ergibt sich bei logarithmischer Auftragung von  $\tau_s$  folgender linearer Zusammenhang:

$$\log_{10} \tau_s = a_{st} + b_{st} \cdot \frac{S^{max} - 1}{T} \quad (5.45)$$

Diese Gleichung stellt somit eine Möglichkeit dar, die durch Stanley et al. getroffene Zuordnung zu überprüfen, die entsprechenden Observablen sind in Abb. 5.38 für verschiedene Kettenlängen dargestellt. Es zeigt sich, dass Gl. (5.45) in allen Fällen eine hinreichend gute Interpolation der Daten erlaubt. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Steigung  $b_{st}$  eine Funktion des Polymerisationsgrads ist, so steigt diese im niedermolekularen Bereich stetig an und saturiert schließlich für große  $N$ . Dieses Verhalten ist der in Abb. 5.3 beobachteten Verschiebung der Kauzmann-Temperatur  $T_0$  analog. So zeigt sich für die molekulare Glasübergangstemperatur in Abb. 5.5 ebenso ein Anstieg im Bereich kleiner  $N$ , sowie die Ausbildung eines Plateaus im Limes langer Ketten. Dies stellt einen weiteren Hinweis auf die Gültigkeit der Identifikation sich kooperativ rearrangierender Regionen (CRR) mit hochmobilen Clustern (HMC) dar. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass von Vogel et al. [111] publizierte Arbeiten an einem atomaren 1-Komponenten-System zeigen, dass anstatt der Clustergröße auch die Stranglänge sich entlang eines Pfads — sogenannter *Strings* — kooperativ bewogender Teilchen als Veranschaulichung von CRR heranziehen lässt. Diese Analogie beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Tatsache, dass hochmobile Cluster maßgeblich aus hochmobilen Strängen aufgebaut sind, welche beide eine Erscheinungsform transients räumlich heterogener Dynamik darstellen. Die hier präsentierten Daten fügen sich gut an die von Stanley und Vogel et al. gefundenen Ergebnisse an und bestätigen diese nicht nur, sondern stellen vielmehr auch eine Erweiterung auf polymere Systeme dar.

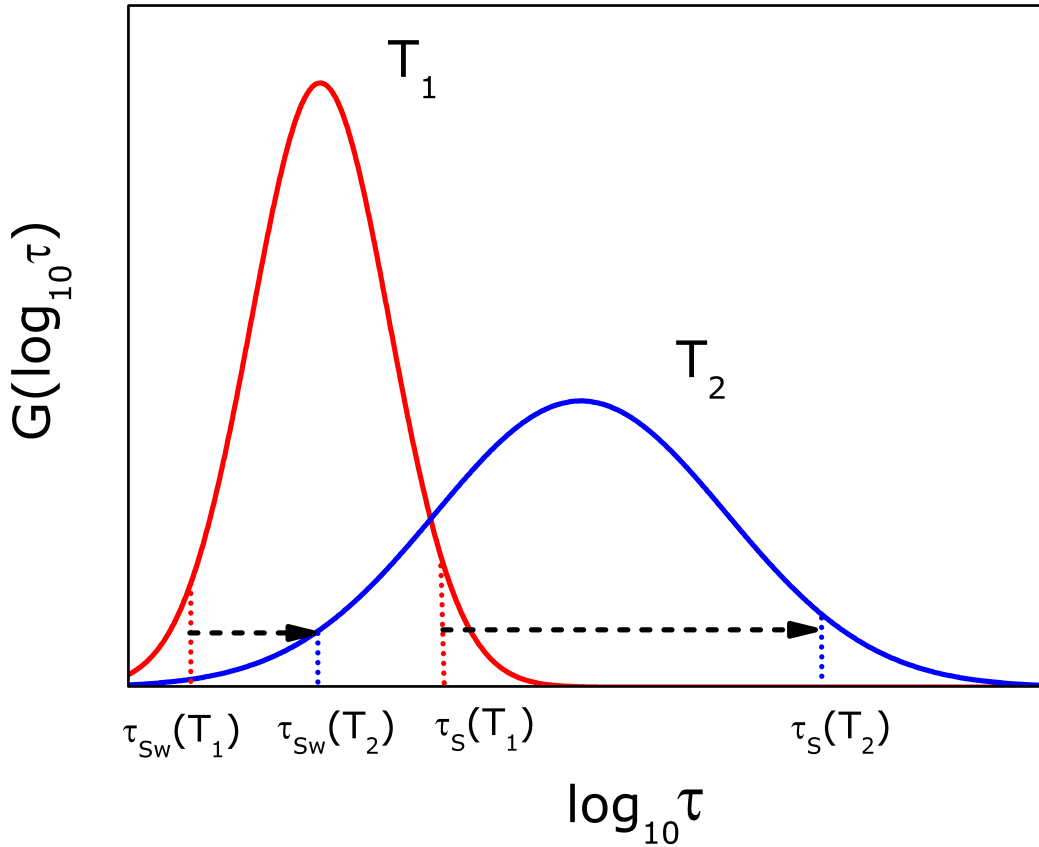
#### Diskussion:

Die in diesem Kapitel präsentierten Daten und Ergebnisse werden nachfolgend resumiert und abschließend diskutiert. Die grundsätzliche Fragestellung besteht darin das Zusammenspiel der verschiedenen Zeitkonstanten zu klären um ein tiefergehendes Verständnis der strukturellen Relaxation zu erlangen. So ist insbesondere die Frage der Korrelation von räumlich heterogener Dynamik und Strukturrelaxation von wesentlicher Bedeutung. Aus diesem Grund wird zu Beginn dieses Abschnitts der Verlauf der Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$  als Funktion von  $\tau_s$  analysiert. Dabei zeigt sich ein für alle  $N$ ,  $T$  und  $p$  identisches Skalierungsverhalten, welches Gl. (5.39) gehorcht. Der Einfluss von Kettenlänge, Temperatur und Druck auf die transiente Natur dynamischer Heterogenitäten kann somit subsummiert und in nur einer einzigen Variablen  $\tau_s$  zum Ausdruck gebracht werden. Dieser bisher unbekannte Sachverhalt ist im Rahmen der vorliegenden Dissertation erstmalig beschrieben und wird mit dem Begriff *Hyperskalierung* assoziiert. Der wesentliche — die Verknüpfung zwischen  $\tau_i$  und  $\tau_s$  beschreibende — Parameter ist der Skalierungsparameter  $b_H$ , welcher sowohl für  $\tau_{\alpha 2}$  als auch für  $\tau_{sw}$  den Wert  $b_H \approx 0,77$  annimmt und somit als universeller Kopplungsparameter zwischen räumlich heterogener Dynamik und Strukturrelaxation angesehen werden kann.

Aus der Literatur [61, 62, 66] ist bekannt, dass bei Abkühlung, bzw. allgemein unter Annäherung an den Glasübergang, die Dynamik glasbildender Systeme zunehmend heterogener wird. Dieses Verhalten wird bestätigt durch die in Kap. 5.1.2.2 durchgeführte Clusteranalyse und bildet die Grundlage des bereits in Kap. 4.1 diskutierten heterogenen Szenarios, in dem eine Verteilung an Zeitkonstanten zugrundegelegt wird. Die Tatsache, dass der Skalierungsparameter einen Wert kleiner als 1 besitzt, ist im Rahmen des heterogenen Szenarios nicht nur leicht verständlich, sondern vielmehr eine Forderung dessen. Um dies zu veranschaulichen ist in Abb. 5.39 die Relaxationszeitenverteilung exemplarisch für eine hohe Temperatur  $T_1$  und eine niedrige Temperatur  $T_2 < T_1$  skizziert. Ebenso eingezeichnet sind jeweils die Zeitkonstante  $\tau_{sw}$  hochmobiler Cluster, sowie der Mittelwert der Verteilung, welcher mit der strukturellen Relaxation  $\tau_s$  in Verbindung gebracht wird und aufgrund der logarithmischen Inkrementierung der Zeitachse stets rechts des Maximums liegt. Unter Abkühlung treten 2 wesentliche Effekte auf, zum einen verlangsamt sich die gesamte Dynamik, was einer formerhaltenen Verschiebung der gesamten Kurve zu höheren Zeiten entspricht. Zum anderen erfährt die Verteilungsfunktion eine Verbreiterung aufgrund der zunehmenden Fragmentierung des Systems in verschiedene dynamische Bereiche. Während der erste Effekt sich nicht auf das Verhältnis der Zeitkonstanten zueinander auswirkt, führt die letztgenannte Verbreiterung zu einem Anstieg in  $\tau_s/\tau_{sw}$ . Unter Verwendung der Hyperskalierungsvorschrift (5.39) ergibt sich für das Verhältnis der Zeitkonstanten folgende Beziehung:

$$\frac{\tau_s}{\tau_{sw}} = \frac{1}{a_H} \cdot \tau_s^{1-b_H} \quad (5.46)$$

Hieran ist sofort ersichtlich, dass der geforderte Anstieg nur für  $b_H < 1$  erfolgt. Dies ist konsistent mit dem gefundenen Skalierungsparameter  $b_H = 0,77$ .



**Abbildung 5.39:** Schematische Darstellung der Verteilung von Relaxationszeiten in einem glasbildendem System. Beispielhaft modelliert durch logarithmische Gaussfunktionen für 2 verschiedene Temperaturen  $T_1 > T_2$ . Eingezeichnet sind jeweils die Zeitkonstante  $\tau_{Sw}$  hochmobiler Cluster und der Mittelwert  $\approx \tau_S$  der Verteilung.

Die unter Annäherung an den Glasübergang zunehmende Trennung der Zeitskalen hochmobiler Cluster und struktureller Relaxation legen ein hierarchisches Bild nahe, so lässt sich die Bewegung hochmobiler Cluster als Elementarschritt der Strukturrelaxation auffassen. Diese Vorstellung ist ähnlich zur Sichtweise des von Ngai et al. [105, 106] entwickelten Kopplungsschemas (CS), in dem die sogenannte primitive Relaxation den elementaren Prozess der makroskopischen Relaxation des System verkörpert. Die Verknüpfung der beiden Zeitkonstanten ist durch Gl. (4.25) bzw. angepasst auf das oben genannte Bild durch Gl. (5.40) gegeben, welche eine der Hyperskalierungsvorschrift (5.39) identische Struktur besitzt. Hierdurch wird die Gleichheit des Skalierungsparameters  $b_H$  mit dem Streckungsparameter  $\beta$  gefordert, s. Gl. (5.42). Diese Identität ist jedoch aufgrund der Temperatur-, Druck- und insbesondere Kettenlängenabhängigkeit von  $\beta$  und dem von  $T$ ,  $p$ ,  $N$  unabhängigen Skalierungsparameter nicht gegeben. Das Kopplungsschema bietet somit keine Erklärung der gefundenen Hyperskalierung (HS), diese stellt vielmehr ein bisher nicht beschriebenes Phänomen dar. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Hyperskalierung nicht unbedingt die Ungültigkeit des CS implizieren, da Ngai et al. die Primärrelaxation nicht konkret beschreiben und die hier getroffene Identifikation<sup>14</sup> selbiger mit der Bewegung von HMC nicht zwangsweise dem Bild des CS entsprechen muss.

Um die in Kap. 5.1.2.3 festgestellte Kopplung von Torsion und Translation eingehender zu untersuchen, wurden die Zeitkonstante der Diederautokorrelationsfunktion des OCCO-Dieder, sowie die arithmetisch und zeitlich gemittelte Warte- und Erkundungszeit als Funktion der segmentellen Relaxation analysiert, s. Abb. 5.36 (b) und 5.37. Es zeigte sich in allen Fällen ein Skalierungsverhalten entsprechend Gl. (5.39), wobei der Einfluss von Temperatur und Druck nicht mehr verschieden ist und zu jeweils 2 separaten Kurven führt. Für die Diederkorrelationszeit  $\tau_D$  wird im Fall der Temperaturskalierung — d.h.  $N$ ,  $T$  sind variabel — der universelle Wert des Parameters  $b_H = 0,77$  bestätigt, wodurch die Verknüpfung von Segment- und Diederdynamik unterstrichen wird. Im Gegensatz dazu finden sich für die Warte- sowie Erkundungszeiten davon abweichende, geringere Werte für den Skalierungsparameter  $b_H$ . Diese Abweichungen sind konsistent mit den von Vogel [38] charakterisierten Vorwärts-Rückwärts Sprüngen, welche unter Annäherung an

<sup>14</sup> Diese Identifikation ist durch das Modell von Adam & Gibbs [71] sowie die Arbeiten von Stanley et al. [100] motiviert.

den Glaspunkt zunehmen. So zeigt sich durch Unterdrückung dieser korrelierten und nicht zur Relaxation beitragenden Sprünge, im Falle der Erkundungszeit für diese ein jeweils näher am universellen Skalierungsparameter  $b_H = 0,77$  liegender Wert, als dies für die Wartezeiten der Fall ist.

Eine Schwäche der AG-Theorie [71] besteht darin, dass die abstrakt definierten CRR zunächst bar jeglicher Anschauung sind. Mittels MD Simulationen an Wasser gelang Stanley et al. [100] die Identifikation hochmobiler Cluster mit den theoretisch geforderten kooperativ rearrangierenden Regionen. Dies wurde durch die Arbeit von Vogel et al. [47] bestätigt, zudem wurde dabei gezeigt, dass die kooperative Bewegung hochmobiler Teilchen entlang eines Pfades bzw. Strangs, ebenfalls der Anschauung einer CRR entspricht. Dies lässt sich dadurch begründen, dass Cluster aus hochmobilen Teilchen im Allgemeinen aus mehreren Strängen aufgebaut sind. Die in Abb. 5.38 durchgeführte Überprüfung der bisher nur für einfache Flüssigkeiten verifizierten Identität von HMC und CRR bestätigt die von Stanley et al. propagierte Äquivalenz und erweitert diese zusätzlich auf polymere Systeme variabler Kettenlänge.

Abschließend sei explizit darauf hingewiesen, dass die Universalität des gefundenen Hyperskalierungsparameters  $b_H = 0,77$  nicht nur auf einem für  $\tau_{\alpha 2}$ ,  $\tau_{Sw}$  sowie teilweise  $\tau_D$  konstanten Wert beruht, sondern dass die Hyperskalierung auch für die 4-Punkt Dichtefluktuation<sup>15</sup>  $\chi_4$  greift und obigen Parameter bestätigt [310]. Zusätzlich validieren weitergehende Studien an Polyethylenoxid (PEO), Polybutadien (PB) und Polydimethylsiloxan (PDMS) das Prinzip der Hyperskalierung und bestätigen den Wert des universellen Skalierungsparameter  $b_H = 0,77$ , dieser stellt somit keine für PPO spezifische Materialkonstante dar. Die Analysen an den verschiedenen Polymersystemen wurden dabei analog den hier diskutierten Kriterien im Rahmen eines Gemeinschaftsprojektes mit Herrn Patrick Henritzi durchgeführt. Der Leser sei hiermit auf die entsprechende — zum Zeitpunkt dieser Promotionsschrift noch unveröffentlichte — Literatur verwiesen [310, 311].

	$a_H^T$	$b_H^T$	$a_H^P$	$b_H^P$
$\tau_{\alpha 2}$	0.458	<b>0.775</b>	0.458	<b>0.775</b>
$\tau_{Sw}$	0.881	<b>0.773</b>	0.881	<b>0.773</b>
$\tau_D$	2.782	<b>0.777</b>	3.535	0.591
$\langle t_w \rangle$	8.497	0.296	11.058	0.095
$\langle t_w^2 \rangle / \langle t_w \rangle$	15.745	0.593	23.456	0.339
$\langle t_{ex} \rangle$	51.984	0.556	79.312	0.258
$\langle t_{ex}^2 \rangle / \langle t_{ex} \rangle$	96.657	0.675	156.687	0.360

**Tabelle 5.4:** Parameter aus Anpassungen der Hyperskalierungsvorschrift (5.39) an verschiedene Observablen  $\tau_i$ .

#### 5.1.2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden raumzeitliche Aspekte der Mobilitätsverteilung betrachtet. Übereinstimmend mit aus der Literatur bekannten Daten [61, 62, 66, 102, 103] zu glasbildenden Systemen, weisen die untersuchten PPO-Schmelzen bei Annäherung an den Glasübergang eine zunehmende heterogene Dynamik auf. So bilden sich in der van Hove Korrelationsfunktion — besonders im Bereich großer Distanzen — Abweichungen von einer Zufallsbewegung und der damit assoziierten Normalverteilung aus, s. Abb. 5.23 (a). Diese Abweichungen können durch den Nicht-Gaussizitätsparameter (NGP)  $\alpha_2$  zeitaufgelöst quantifiziert werden und lassen erkennen, dass circa 5% der Teilchen eine deutlich erhöhte Mobilität besitzen. Der NGP weist einen nicht konstanten Wert auf und bildet für intermediäre Zeiten, vor der Strukturrelaxation, ein Maximum  $\alpha_2^{max}$  aus, wodurch sich die transiente Natur der sogenannten dynamischen Heterogenitäten offenbart, vgl. Abb. 5.23 (b). Um die räumliche Anordnung der hochmobilen Cluster (HMC) zu analysieren wurden zunächst im Rahmen von Kap. 5.1.2.1 vier verschiedene Möglichkeiten zur Selektion hochmobiler Teilchen definiert. Die Methoden M1 und M2 garantieren jeweils eine konstante Mindestmobilität, wobei die Teilchenzahl schwankt und nur im Mittel den beobachteten  $\approx 5\%$  entspricht. Im Fall von M3 und M4 ist die Teilchenzahl auf 5% fixiert, allerdings fluktuiert infolgedessen die Mindestmobilität, s. Abb 5.24 und 5.25 (a). Die in mindestens einer Größe auftretenden Fluktuationen stellen ein inhärentes Problem endlicher Systemgrößen dar. Durch Inspektion der Kettenposition hochmobiler Teilchen in Abb. 5.25 (b) zeigt sich, in Übereinstimmung mit der in Kap. 5.1.1.2 beobachteten Positionsabhängigkeit segmenteller Dynamik, die Lokalisierung hochmobiler Teilchen an den Kettenenden. Um diesen Effekt der intramolekular heterogenen Dynamik zu eliminieren werden in M2 und M4 Teilchen selektiert, welche bezogen auf ihre jeweilige Kettenposition eine erhöhte Mobilität aufweisen.

<sup>15</sup> Eine theoretische Beschreibung der 4-Punkt Dichtefluktuation findet sich in den Arbeiten von Glotzer et al. [47, 95, 309].



Die Analyse der räumlich heterogenen Dynamik (SHD) wird auf Grundlage der zuvor eingeführten Selektionsmöglichkeiten in Abschnitt 5.1.2.2 durchgeführt. Dabei zeigt sich für den NGP ein anhand von 2 Potenzgesetzen beschreibbarer Zeitverlauf. Dieser zeichnet sich im Bereich kleiner Zeiten, im sogenannten Regime A, durch ein Verhalten  $\propto t^{0,5}$  aus und ist damit konsistent zu den Vorhersagen des von Schöber et al. [301] ausgearbeiteten Modells. Für größere Zeiten treten unter Annäherung an den Maximalwert  $\alpha_2^{max}$ , im sogenannten Regime B, Abweichungen davon auf. So weist der Exponent des dort gültigen Potenzgesetzes einen vom Polymerisationsgrad abhängigen Wert  $e_2 < 0,5$  auf, welcher mit zunehmender Kettenlänge absinkt und im Fall großer  $N$  ein Plateau bei  $e_2 \approx 0,17$  ausbildet, s. Abb. 5.26 (d). Dieses Verhalten wird auf die durch chemische Bindungen einhergehenden Restriktionen zurückgeführt und in Abb. 5.27 durch Inspektion des positionsaufgelösten NGP validiert. Dieser weist für zentrale Segmente, welche aufgrund ihrer Bindung an 2 Kettenabschnitte in der Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt sind, einen erkennbar geringeren Wert auf, als im Fall terminaler Segmente, welche an nur einen Kettenabschnitt gebunden sind und somit geringeren Restriktionen unterliegen.

Die weitere Analyse des NGP und der HMC konzentriert sich auf den Maximalwert und die korrespondierende Zeitkonstante. Konsistent mit Literaturdaten [102, 103, 110, 295–297, 300] wächst die charakteristische Zeitskala der SHD unter Abkühlung an und kann hinreichend gut durch ein VFT-Gesetz interpoliert werden, s. Abb. 5.28 (a) und 5.31 (a). Während sich dieses Verhalten auch für den Maximalwert des NGP findet, kann im Fall der maximalen Clustergröße die Unterscheidung zwischen VFT und Arrhenius nicht eindeutig vollzogen werden, s. Abb. 5.28 (b) und 5.30 (e). Die zur Berechnung der hochmobilen Cluster zugrundegelegte Selektionsmethode hat im Fall der Zeitkonstanten auf das beschriebene Verhalten keinen signifikanten Einfluss. Im Fall der Maximalwerte sind lediglich quantitative, jedoch keine qualitativen Unterschiede erkennbar. Insbesondere ist durch den geringen Unterschied in den Kurven der von Endgruppen dominierten Methoden (M1 & M3) gegenüber den von Endgruppeneffekten bereinigten Methoden (M2 & M4) ersichtlich, dass die intramolekulare Mobilitätsverteilung eine nur untergeordnete Rolle in der Bildung mobiler Cluster spielt. Konsistent damit konnte in Abb. 5.30 (f) gezeigt werden, dass die apparente Kettenlängenabhängigkeit der Clustergröße vollständig auf die Kettenlängenabhängigkeit der Glasübergangtemperatur zurückgeführt werden kann. Die detaillierte Inspektion der Clustergrößenverteilung in Abb. 5.29 offenbart einen auffälligen Unterschied zwischen den Methoden konstanter Mindestmobilität (M1 & M2) und den Methoden mit einem konstanten Anteil an mobilen Teilchen (M3 & M4). Während sich im Fall der zuerst genannten Methoden mit Annäherung an den Glaspunkt zunehmend die Signatur eines Potenzgesetzes für die Verteilungsfunktion der Clustergröße abzeichnet, ist in im Fall von M3 bzw. M4 die maximal mögliche Clustergröße stark beschränkt, und es wird kein Potenzgesetz für die Verteilungsfunktion beobachtet. Der für M1 bzw. M2 ermittelte Abfall mit einem Exponenten von  $\kappa \approx 1,61$  ist im Einklang mit dem von Glotzer et al. [297] an vergrößerten Polymersystemen gefundenen Wert von  $\kappa = 1,62$ . Der Vergleich mit Literaturdaten [82, 83, 92, 295] zu anderen Systemen zeigt allerdings, dass  $\kappa$  von jeweils betrachteten System abhängt und keinen universellen Wert aufweist.

Ausgehend von einer unter Abkühlung zum Vorschein kommenden Längenskala für die Dynamik hochmobiler Teilchen, welche mit der typischen Distanz eines Diedersprungs übereinstimmt, wurde in Kap. 5.1.2.3 der Frage nachgegangen inwieweit Translations- und Diederdynamik korreliert sind. Hierzu wurde zunächst die Anzahl der Diedersprünge innerhalb der Zeit  $\tau_{sw}$  evaluiert. Dabei wurde zwischen mobilen und mittleren OCCO-Diedern unterschieden. Erstgenannte zeichnen sich dadurch aus, dass mindestens ein als hochmobil identifiziertes Sauerstoffatom Bestandteil des Dieders ist. Durch Vergleich der durchgeführten Sprünge für die beiden Diederspezies auf Basis der normierten Sprungzahl  $J_{norm}$ , ist lediglich eine schwache Korrelation zwischen Translation und Torsion ersichtlich, s. Abb. 5.32 (c). Dieses Ergebnis ist verständlich unter Berücksichtigung der von Vogel [38] charakterisierten Vorwärts-Rückwärts Sprünge (VRS). Die für die Relaxation eines Dieders maßgebende Größe ist somit die Wahrscheinlichkeit innerhalb von  $\tau_{sw}$  eine persistente Änderung des Diederzustandes zu erzielen, die dafür notwendige Anzahl an Sprüngen ist irrelevant. Für das in Abb. 5.32 (d) veranschaulichte und auf das mittlere Verhalten normierte Wahrscheinlichkeitsverhältnis  $P_{J,norm}$  offenbart sich die Verknüpfung zwischen translativ hochmobilen Teilchen und relaxationswirksamer Diedersprünge. So weisen Dieder mit mobilen Teilchen im beobachteten Temperaturbereich eine mehr als doppelt so hohe Wahrscheinlichkeit auf ihre ursprüngliche Konformation geändert zu haben. Dieses Ergebnis ist konsistent mit Beobachtungen von Bingemann et al. [308], welche eine leichte Kopplung von Translations- und Diederdynamik nahelegen.

Um das Zusammenspiel der verschiedenen Prozesse, insbesondere im Zusammenhang mit der Segmentrelaxation zu untersuchen, sind in Kap. 5.1.2.4 die jeweiligen Zeitkonstanten als Funktion der Zeitkonstante der Strukturrelaxation analysiert, s. Abb. 5.34. Hierbei zeigt sich, dass für die Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$ , welche räumlich heterogene Dy-



namik erfassen, ein für alle betrachteten Kettenlängen  $N$ , Drücke  $p$  und Temperaturen  $T$  gültiges Skalierungsgesetz entsprechend Gl. 5.39 auftritt. Dieses im Rahmen dieser Dissertation erstmalig beobachtete Verhalten, wird unter dem Begriff *Hyperskalierung* zusammengefasst und ermöglicht die Subsumption von  $N$ ,  $p$  und  $T$  in nur einer Variablen: Der Zeitkonstanten  $\tau_s$ . Die Kopplung zwischen  $\tau_i$  und  $\tau_s$  wird durch die Skalierungsparameter  $a_H$  und  $b_H$  beschrieben und es stellt sich heraus, dass  $b_H \approx 0,77$  universell gültig ist. Tatsächlich wurde dieser Wert auch für die 4-Punkt Dichtefluktuation  $\chi_4$  beobachtet. Zudem bestätigen weitergehende Studien in der Arbeitsgruppe an Polyethylenoxid, Polybutadien, und Polydimethylsiloxan das Prinzip der Hyperskalierung, sowie den Wert des universellen Skalierungsparameter  $b_H = 0,77$ , d.h. es handelt sich nicht um eine Materialkonstante der betrachteten PPO-Schmelze.

Die Gegenüberstellung des Konzepts der Hyperskalierung und des von Ngai et al. [105, 106] entwickelten Koppungsschemas führt zu der Bedingung  $b_H = \beta_s$ . Diese ist aufgrund des konstanten Wertes für  $b_H$  und der in Abb. 5.36 präsentierten Abhängigkeit des Streckungsparameters nicht erfüllt. Das Koppungsschema ist somit nicht in der Lage das beobachtete Skalierungsprinzip zu erklären.

An diese Betrachtung schließt sich die Überprüfung der von Stanley et al. [100] postulierten Identität hochmobiler Cluster und sich kooperativ rearrangierender Regionen an. Der entsprechend Gl. 5.45 vorausgesagte Zusammenhang zwischen der Zeitkonstante der strukturellen Relaxation und der temperaturnormierten reduzierten Clustergröße erweist sich in Abb. 5.38 als hinreichend gut erfüllt. Hieraus wird unter Berücksichtigung weiterer Literaturdaten von Vogel et al. [47, 111] geschlossen, dass hochmobile Cluster zumindest eine mögliche Realisation sich kooperativ bewogender Regionen darstellen.

---

### 5.1.3 Analyse von Struktur und Dynamik im Rahmen des Rousemodells

---

Im Rahmen dieses Kapitels werden zur Analyse der Struktur und Dynamik von PPO-Schmelzen aus dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Rouse Modell abgeleitete Größen betrachtet. Zu Beginn werden in Kapitel 5.1.3.1 die für das *Rouse Modell* notwendigen Eingabeparameter abgeleitet. Nachfolgend sind in Kapitel 5.1.3.2 zeitunabhängige bzw. statische Größen aufgeführt, in den Kapiteln 5.1.3.3 und 5.1.3.4 sind sodann zeitabhängige bzw. dynamische Größen dargestellt, welche insbesondere in letztgenanntem Kapitel auch unter dem Blickwinkel des von Doi & Edwards entwickelten, sogenannten *Röhren-Reptations Modell* analysiert und diskutiert werden, s. Kap. 4.2.3. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt mit Betrachtungen zur Stabilität des Rouse Modells unter Variation der Abbildungsvorschrift, welche den Abstraktionsprozess von einer detailreichen Kette auf eine Menge von miteinander verbundenen Massepunkten beschreibt.

---

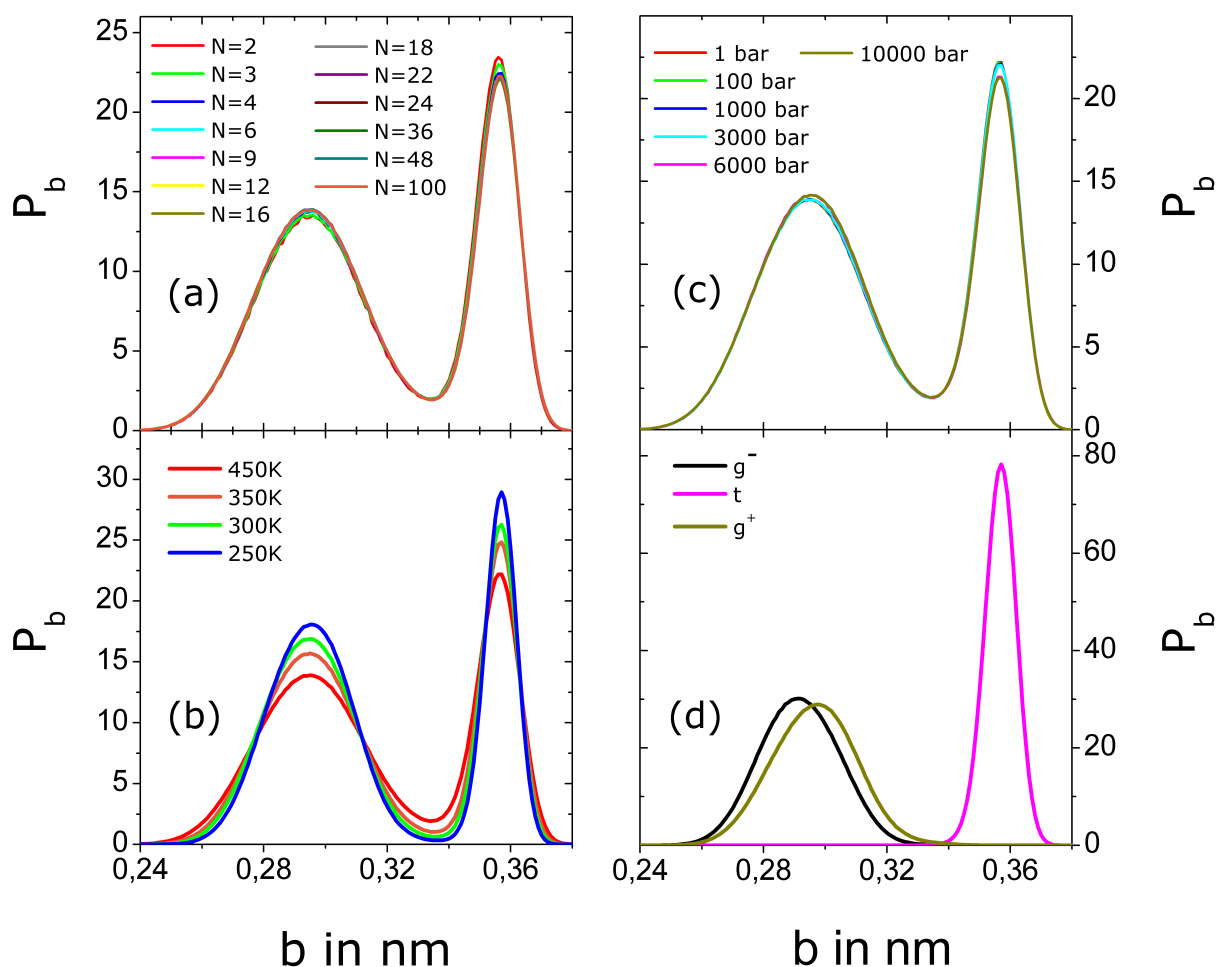
#### 5.1.3.1 Bindungslänge, Bindungswinkel, Torsionswinkel

---

Das in Kapitel 4.2.2 abgeleitete Rousemodell vernachlässigt die konkrete chemische Struktur einer Polymerkette, indem selbige auf ein System aus miteinander verknüpften Massenpunkten abgebildet wird. Die Zusammensetzung der Polymerkette wird sodann lediglich durch die Wahl der Massenpunkte bzw. durch die damit korrelierte Art der Verknüpfung erfasst. Es bieten sich 2 naheliegende Definitionen der Massenpunkte an:

- Zum einen lässt sich eine Wiederholungseinheit, welche in der Polymerphysik oft fälschlicherweise auch Monomereinheit genannt wird, als Massenpunkt auffassen. Hierbei ist zu beachten, dass benachbarte Wiederholungseinheiten i. A. nicht unkorreliert sind und somit auftretende Persistenzeffekte in der Verteilung der Massenpunkte entsprechend Kapitel 4.2.2.1 in das Rousemodell Eingang finden müssen. Innerhalb dieser Arbeit wurden, aufgrund der besonderen Struktur der Wiederholungseinheit von PPO, die Koordinaten der Sauerstoffatome als Koordinaten der Massenpunkte verwendet. Die mit Hilfe dieser Definition berechneten Daten sind mit dem Index  $m$  gekennzeichnet.
- Zum anderen lassen sich unkorrelierte Massenpunkt erzeugen, indem nicht einzelne Monomere sondern Gruppen von Monomeren, sogenannte Kuhn-Segmente, jeweils zu Massenpunkten zusammengefasst werden. Ein Kuhn-Segment setzt sich dabei, entsprechend der Erläuterungen in Kapitel 4.2.1.3, aus  $C_\infty$  Wiederholungseinheiten zusammen, wobei nach Kap. 5.1.1.3 Abb. 5.11 gilt  $C_\infty \approx 3$ . Die Koordinaten eines Massenpunktes ergeben sich aus den Koordinaten des Sauerstoffatoms aus der mittleren der 3 Wiederholungseinheiten. Die mit Hilfe dieser Definition berechneten Daten sind mit dem Index  $k$  gekennzeichnet.

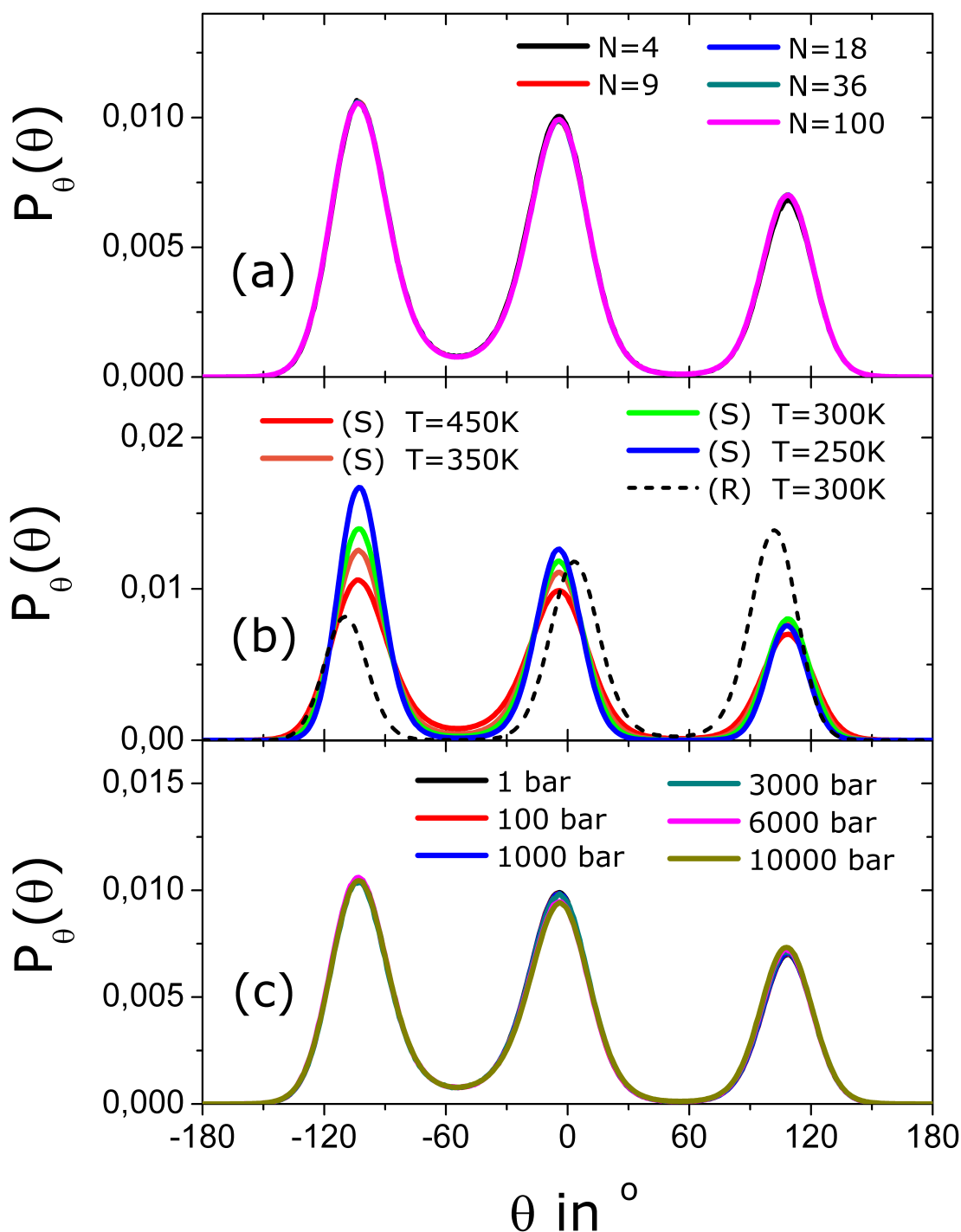
Die Bindungslänge  $b$  zwischen 2 Wiederholungseinheiten ergibt sich durch den Betrag des Verbindungsvektors der korrespondierenden Sauerstoffatome. In Abb. 5.40 ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_b$  der Bindungslänge  $b$  für verschiedene Kettenlängen  $N$ , Temperaturen  $T$  und Drücke  $p$  dargestellt. Es zeigt sich stets eine bimodale Verteilung, deren



**Abbildung 5.40:** Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_b$  der Bindungslänge  $b$  zwischen 2 Wiederholungseinheiten. **(a)**  $P_b$  für verschiedene Kettenlängen ( $T = 450K$ ,  $p = 1bar$ ). **(b)**  $P_b$  für verschiedene Temperaturen ( $N = 18$ ,  $p = 1bar$ ). **(c)**  $P_b$  für verschiedene Drücke ( $N = 18$ ,  $T = 450K$ ). **(d)**  $P_b$  für verschiedene Torsionszustände des  $OCC^*O$  Dieder ( $N = 18$ ,  $T = 250K$ ,  $p = 1bar$ ).

Mittelwert in guter Näherung unabhängig von  $N, T, p$  ist und  $\langle b \rangle = 0,319nm$  beträgt. In (a) sind Temperatur und Druck konstant,  $T = 450K$ ,  $p = 1bar$ . Es zeigt sich lediglich im Bereich sehr kleiner Moleküle eine marginale Abhängigkeit der Bindungslängenverteilung von der Kettenlänge, welche auf Endgruppeneffekte zurückzuführen ist. In (b) zeigt sich für  $N = 18$ ,  $p = 1bar$  unter Temperaturniedrigung erwartungsgemäß die Ausbildung zunehmend scharfer Maxima bei  $b_1 = 0,295nm$  und  $b_2 = 0,357nm$ , wobei die Änderung der mittleren Bindungslänge im Promillebereich liegt und somit  $P_b(b)$  in sehr guter Näherung konstant ist. Die Druckabhängigkeit von  $P_b$  ist für  $N = 18$ ,  $T = 450K$  in (c) veranschaulicht. Mit Ausnahme eines marginalen Abfalls in der Verteilung um  $b_2 = 0,357nm$  ab  $p \geq 6000bar$ , welcher eine strukturelle Umlagerung im Hochdruckbereich andeutet, ist  $P_b$  druckunabhängig. Um den Ursprung der bimodalen Verteilung zu klären, ist  $P_b$  in (d) separat für die Torsionszustände  $g^+$ ,  $t$  und  $g^-$  des  $OCC^*O$  Dieder bei  $T = 250K$ ,  $p = 1bar$  dargestellt. Hierdurch zeigt sich, dass das Maximum um  $b_2$  durch Dieder im trans, d.h. im gestreckten Zustand hervorgeht, wobei sich das Maximum um  $b_1$  in Beiträge durch Dieder im gauche<sup>-</sup> und gauche<sup>+</sup> Zustand zerlegen lässt. Somit lässt sich bereits ohne explizite Berechnung der Diederwinkelverteilung  $P_\theta$  aus der Betrachtung der Bindungslängenverteilung schließen, dass das Populationsverhältnis der Torsionszustände zueinander in guter Näherung unabhängig von  $N, T$  und  $p$  ist.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_\theta$  des Torsionswinkels  $\theta$  im  $OCC^*O$  Dieder ist in Abb. 5.41 in Abhängigkeit von  $N$ ,  $T$  und  $p$  dargestellt. Aufgrund des chiralen Kohlenstoffatoms  $C^*$  innerhalb des  $OCC^*O$  Dieder muss bei der Berechnung des Torsionswinkels zwischen den beiden möglichen Stereoisomeren unterschieden werden. Die Klassifikation erfolgt



**Abbildung 5.41:** Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_\theta$  des Torsionswinkels  $\theta$  im  $OCC^*O$  (S) Dieder. Analog zu Abb. 5.40 stellen (a) - (c) Schnitte entlang  $N$ ,  $T$  und  $p$  dar. (a)  $P_\theta$  für verschiedene Kettenlängen ( $T = 450K$ ,  $p = 1bar$ ). (b)  $P_\theta$  für verschiedene Temperaturen ( $N = 18$ ,  $p = 1bar$ ). Die gestrichelte Kurve zeigt  $P_\theta$  für das Enantiomere  $OCC^*O$  (R), siehe Text für Details. (c)  $P_\theta$  für verschiedene Drücke ( $N = 18$ ,  $T = 450K$ ).

hierbei gemäß der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention (*CIP-Konvention*) [312, 313] Es ergeben sich entsprechend die 2 Enantiomere  $OCC^*O$  (S) und  $OCC^*O$  (R). Aufgrund der vorliegenden Spiegelsymmetrie zwischen (S) und (R) gilt:

$$P_\theta^{(S)}(\theta) = P_\theta^{(R)}(-\theta) \quad (5.47)$$

Folglich wird sich bei der Veranschaulichung der Daten auf den Fall des (S) Enantiomers beschränkt. In Abb. 5.41 (a) ist  $P_\theta$  für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1bar$  dargestellt. Es zeigt sich eine von  $N$  unabhängige trimodale Verteilung. Weiterhin ist eine klare Unterscheidung zwischen den 3 Diederzuständen möglich:

- gauche<sup>-</sup>:  $-180^\circ \leq \theta < -60^\circ$
- trans:  $-60^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$
- gauche<sup>+</sup>:  $-60^\circ < \theta \leq 180^\circ$

In (b) ist die Temperaturabhängigkeit von  $P_\theta$  für  $N = 18$ ,  $p = 1 \text{ bar}$  veranschaulicht. Unter Temperaturniedrigung verringert sich die Schwingungsamplitude und es prägen sich zunehmend lokalisierte Diederzustände aus. Um die Validität von Gl. (5.47) zu veranschaulichen ist in (b) für  $T = 300 \text{ K}$  ebenso die Verteilung des Diederwinkels für das (R) Enantiomere dargestellt. Die Druckabhängigkeit von  $P_\theta$  ist in (c) für  $N = 18$ ,  $T = 450 \text{ K}$  dargestellt. Konsistent zu Beobachtungen in  $P_b$  zeigt sich für  $P_\theta$  mit Ausnahme marginaler Änderungen im  $t$  sowie  $g^+$  Zustand keinerlei Druckabhängigkeit.

Der Bindungswinkel  $\phi$  zwischen 2 entlang der linearen Sequenz benachbarten Rückgratvektoren wird in der Literatur oft auch als Öffnungswinkel bezeichnet und ist definiert über:

$$\phi = \pi - \arccos(\vec{e}_i \cdot \vec{e}_{i+1}) \quad (5.48)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_\phi$  des Bindungswinkels  $\phi$  ist in Abb. 5.42 in Abhängigkeit von  $N$ ,  $T$  und  $p$  dargestellt. In (a) ist die Kettenlängenabhängigkeit für  $T = 450$ ,  $p = 1 \text{ bar}$  veranschaulicht. Es zeigt sich eine breite, von der Kettenlänge unabhängige Verteilung mit einem mittleren Bindungswinkel von  $\langle \phi \rangle = 124^\circ$ . Die in (b) veranschaulichte Temperaturabhängigkeit von  $P_\phi$  für  $N = 18$ ,  $p = 1 \text{ bar}$  offenbart die Ausbildung von Maxima um  $\phi_1 = 99^\circ$ ,  $\phi_2 = 131^\circ$ ,  $\phi_3 = 157^\circ$  mit abnehmender Temperatur. Der Mittelwert der Verteilung ist im beobachteten Temperaturbereich in guter Näherung konstant. Da pro Bindungswinkel 2 Dieder beteiligt sind, welche als (R) oder (S) Enantiomer vorliegen können und pro Dieder jeweils 3 verschiedene Diederzustände existieren, ergeben sich  $3^2 \cdot 2^2 = 36$  mögliche Konfigurationen. Die Ableitung von  $P_\phi$  aus  $P_b$  und  $P_\theta$  ist somit unübersichtlich, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird, zumal für spätere Betrachtungen lediglich der Mittelwert  $\langle \phi \rangle$  von Relevanz ist. In (c) ist die Druckabhängigkeit von  $P_\phi$  für  $N = 18$ ,  $T = 450 \text{ K}$  dargestellt. Für  $p \geq 6000 \text{ bar}$  ergibt sich in Übereinstimmung mit den in Abb. 5.40 (c) und Abb. 5.41 (c) dargestellten Daten für  $P_b$  und  $P_\theta$  eine marginale Änderung in  $P_\phi$ , welche eine strukturelle Umlagerung im Hochdruckbereich andeutet.

### 5.1.3.2 Statische Größen des Rousemodells

Innerhalb dieses Kapitels werden Auto- und Kreuzkorrelationen der Rousemoden im statischen Fall, d.h. für  $t = 0$  diskutiert. Die Berechnung der dafür notwendigen Rousemoden erfolgte auf 2 verschiedenen Wegen: Zum einen wurden die Massenpunkte durch Kuhn-Segmente entsprechend  $C_\infty \approx 3$  definiert, die daraus abgeleiteten Größen sind durch den Index  $k$  gekennzeichnet und werden folglich als k-Daten bezeichnet. Zum anderen wurden die Massenpunkte mit den einzelnen Wiederholungseinheiten identifiziert, die daraus abgeleiteten Größen sind durch den Index  $m$  gekennzeichnet, und werden als m-Daten bezeichnet.

Im Rahmen der Rousetheorie ergibt sich für die Autokorrelation der Rousemoden im zeitunabhängigen Fall aus Gl. (4.76) folgender Zusammenhang:

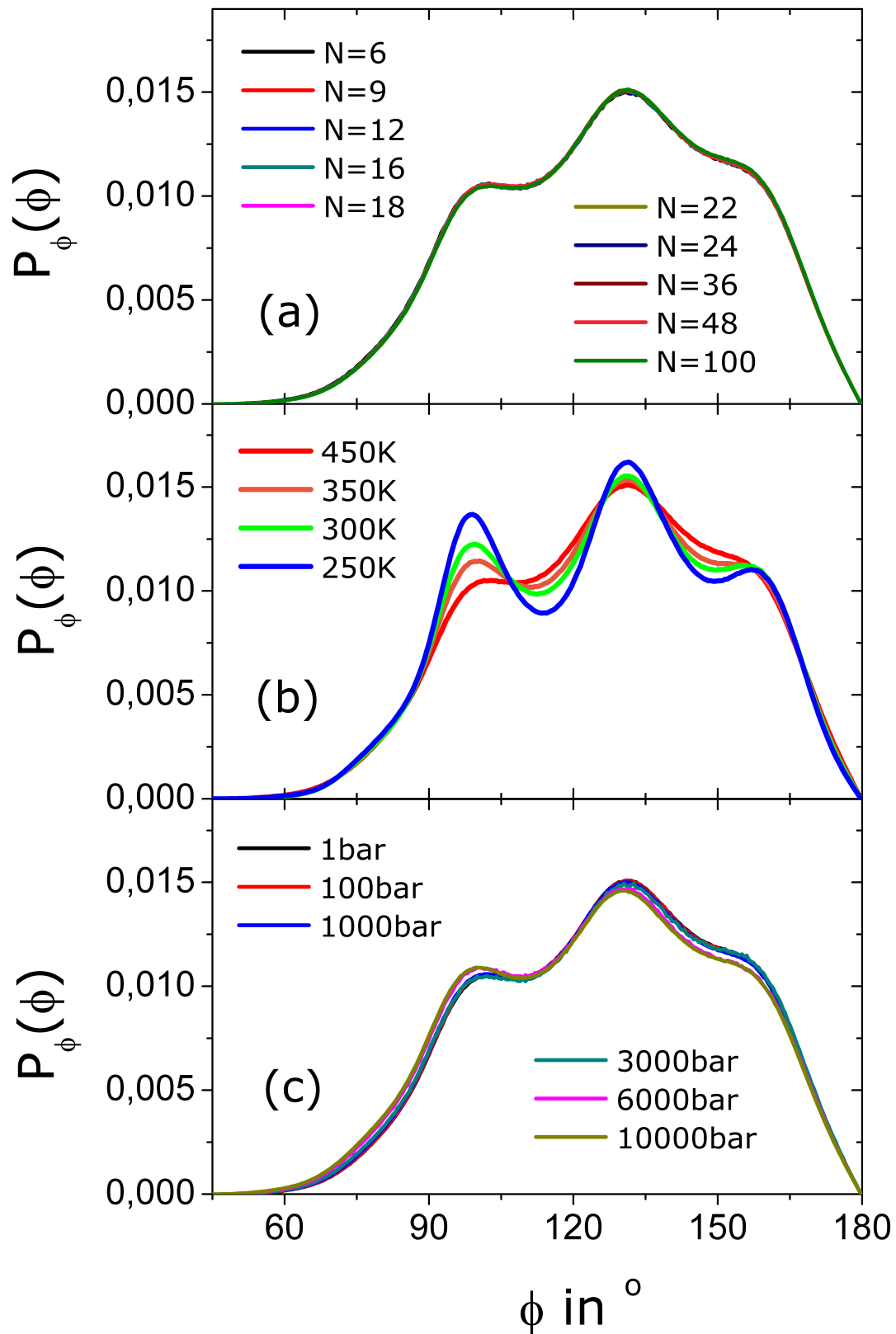
$$X_{pp}(0) = \frac{R_e^2}{8N_R(N_R - 1)} \cdot \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{p}{N_R}\right)} \quad (5.49)$$

Dies lässt sich für  $p/N_R \ll 1$  nähern zu:

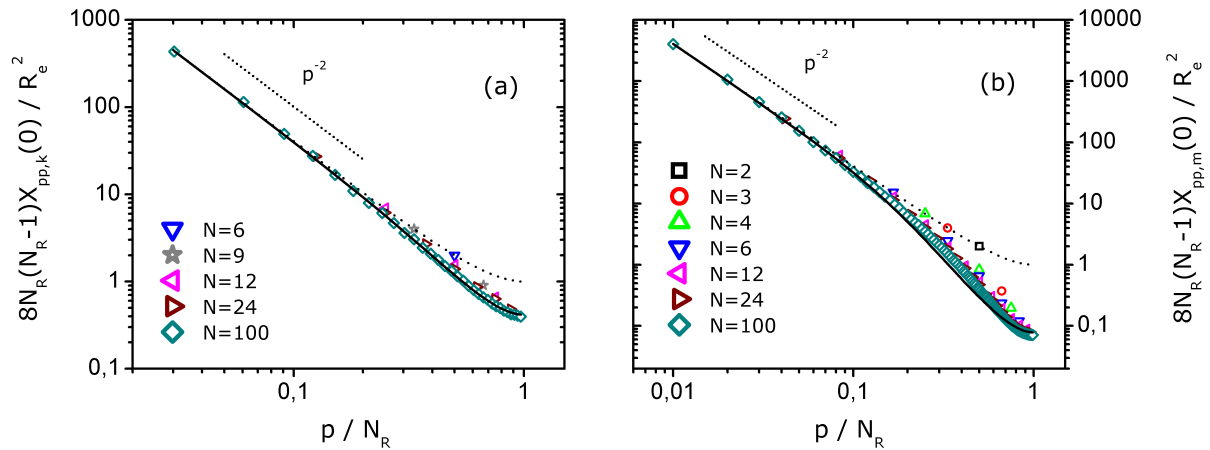
$$X_{pp}(0) \approx \frac{R_e^2}{8N_R(N_R - 1)} \cdot \frac{4N_R^2}{\pi^2 p^2} \quad (5.50)$$

Hierbei wurde eine frei verbundene Kette zugrundegelegt. Unter Berücksichtigung lokaler Korrelationen in Form von Persistenzeffekten ist die Autokorrelation  $X_{pp}(0)$  für eine frei rotierende Kette durch Gl. (4.95) gegeben.

In Abb. 5.43 ist die Autokorrelation der Rousemoden für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$  dargestellt. Es wurde sichergestellt, dass die präsentierten Daten im zugänglichen Bereich nicht von Temperatur bzw. Druck abhängen. Die Skalierung der Daten mit  $8N_R(N_R - 1)/R_e^2$  ergibt sich unmittelbar aus Gl. (5.49). Sowohl für die in (a) dargestellten k-Daten, als auch für die m-Daten in (b), ist mit zunehmender Kettenlänge klar die Ausbildung einer Masterkurve zu erkennen. Diese Masterkurve zeichnet sich in beiden Fällen im Bereich kleiner Moden, d.h. großer Strukturen



**Abbildung 5.42:** Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_\phi$  des Bindungswinkels  $\phi$  zwischen 2 benachbarten Rückgratvektoren. Analog zu Abb. 5.40 und 5.41 stellen (a) - (c) Schnitte entlang  $N$ ,  $T$  und  $p$  dar. (a)  $P_\phi$  für verschiedene Kettenlängen ( $T = 450K$ ,  $p = 1bar$ ). (b)  $P_\phi$  für verschiedene Temperaturen ( $N = 18$ ,  $p = 1bar$ ). (c)  $P_\phi$  für verschiedene Drücke ( $N = 18$ ,  $T = 450K$ ).



**Abbildung 5.43:** Statistische Autokorrelation  $X_{pp}(t = 0)$  der Rousemoden für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1bar$ . **(a)** Massenpunkte sind durch Kuhn-Segmente entsprechend  $C_\infty \approx 3$  gegeben, ( $N_R = 33$ ). **(b)** Massenpunkte sind durch Wiederholungseinheiten gegeben, ( $N_R = 100$ ). Die gestrichelten Linien markieren das gemäß Gl. (5.49) vorhergesagte Verhalten einer frei verbundenen Kette. Die gepunkteten Linien entsprechen der Näherung nach Gl. (5.50). Das nach Gl. (4.95) erwartete Verhalten einer frei rotierenden Kette ist anhand durchgezogener Linien dargestellt, hierbei gilt  $\phi_k = 102^\circ$ ,  $\phi_m = 124^\circ$ .

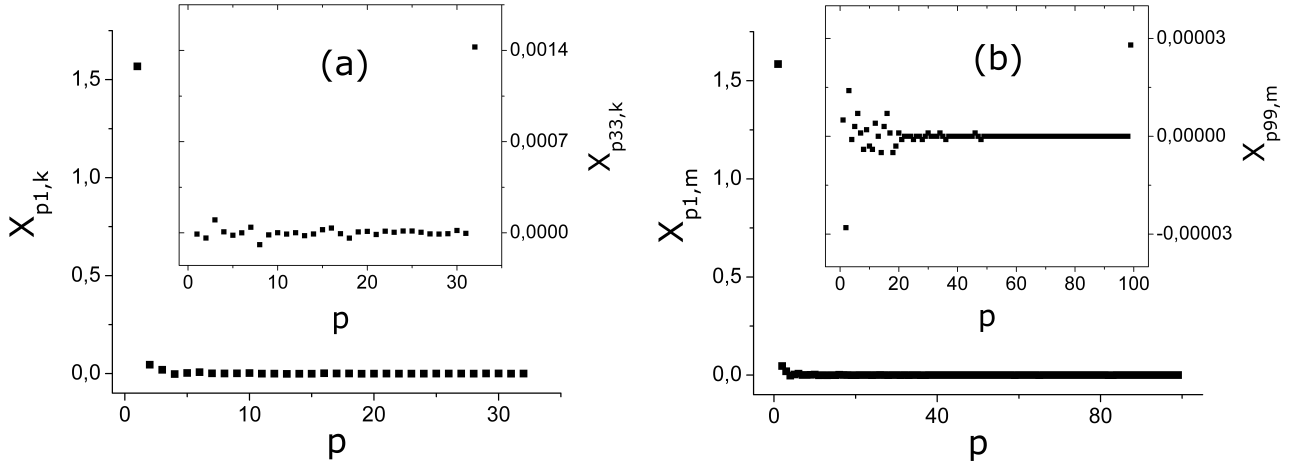
durch das in Gl. 5.50 angegebene Potenzverhalten  $\propto p^{-2}$  aus. Im Bereich großer Moden, d.h. kleiner Strukturen treten Abweichungen vom durch Gl. (5.49) angegebenen Verhalten einer frei verbundenen Kette auf. Konkret zeigen sich in (a) für  $p/N_R \gtrsim 0,3$  und in (b) für  $p/N_R \gtrsim 0,1$  niedrigere Korrelationswerte als die gestrichelt eingezeichneten theoretisch erwarteten. Die angegebenen Übergangsbereiche entsprechen Kettensegmenten von circa 9 – 10 Wiederholungseinheiten, für die Auswertung von kleineren Substrukturen sind somit Persistenzeffekte in Betracht zu ziehen. Es sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass dies im Fall der k-Daten im Widerspruch zur Definition statistisch unabhängiger Massenpunkte steht, welche durch Einführung von Kuhn-Segmenten erzeugt wurden. Unter Annahme einer frei rotierenden Kette ergibt sich durch Anpassen von Gl. (4.95) für (a) ein Öffnungswinkel von  $\phi_k = 102^\circ$ , dies stellt somit lediglich eine geringe Abweichung zur frei verbundenen Kette dar<sup>16</sup>, welche auf das Volumenausschlussprinzip zurückgeführt wird. In (b) ist unter Verwendung des in Kap. 5.1.3.1 abgeleiteten Öffnungswinkels  $\phi_m = 124^\circ$ , das theoretische Verhalten einer frei rotierenden Kette mittels einer durchgezogenen Linie eingezeichnet. Im Bereich sehr kleiner und sehr großer Strukturen zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Daten und Vorhersage, wohingegen sich um  $p/N_R \approx 0,3$ , d.h. auf Längenskalen eines Trimers Abweichungen erkennen lassen. Das Auftreten von Abweichungen in diesem Längenbereich wird auf Volumenausschluss, konkret auf den Pentaneffekt<sup>17</sup> zurückgeführt.

Nachfolgend wird eine weitere Vorhersage des Rousemodells überprüft, welche entsprechend Gl. (4.76) zueinander orthogonale Moden fordert. Hierzu ist in Abb. 5.44 die Kreuzkorrelation  $X_{p1}$  der Mode  $p$  mit der ersten Mode, sowie in den eingefügten Grafiken die Korrelation der Mode  $p$  mit der letzten Mode dargestellt. In  $X_{p1}$  zeigt sich sowohl für die k-Daten in (a), als auch für die m-Daten in (b) ein Unterschied von 1 – 2 Größenordnungen in der Korrelationsstärke zwischen der Autokorrelation  $p = 1$  und der Kreuzkorrelation  $p > 1$ . Weiterhin ist die vorhandene Restkorrelation im Bereich kleiner  $p$  ausgeprägter als im Bereich großer. Selbiges Verhalten lässt sich auch für  $X_{p33,k}$  in (a) erkennen, so zeigt sich auch dort ein deutlicher Unterschied zwischen Auto- und Kreuzkorrelation, ebenso sind für kleine Moden zunehmende Restkorrelationen beobachtbar. Die Stärke dieser Restkorrelationen ist für  $X_{p99,m}$  in (b) sogar in der Größenordnung der Autokorrelation. Diese Befunde sind konsistent mit Monte Carlo Simulationen von Kreer et al. [183].

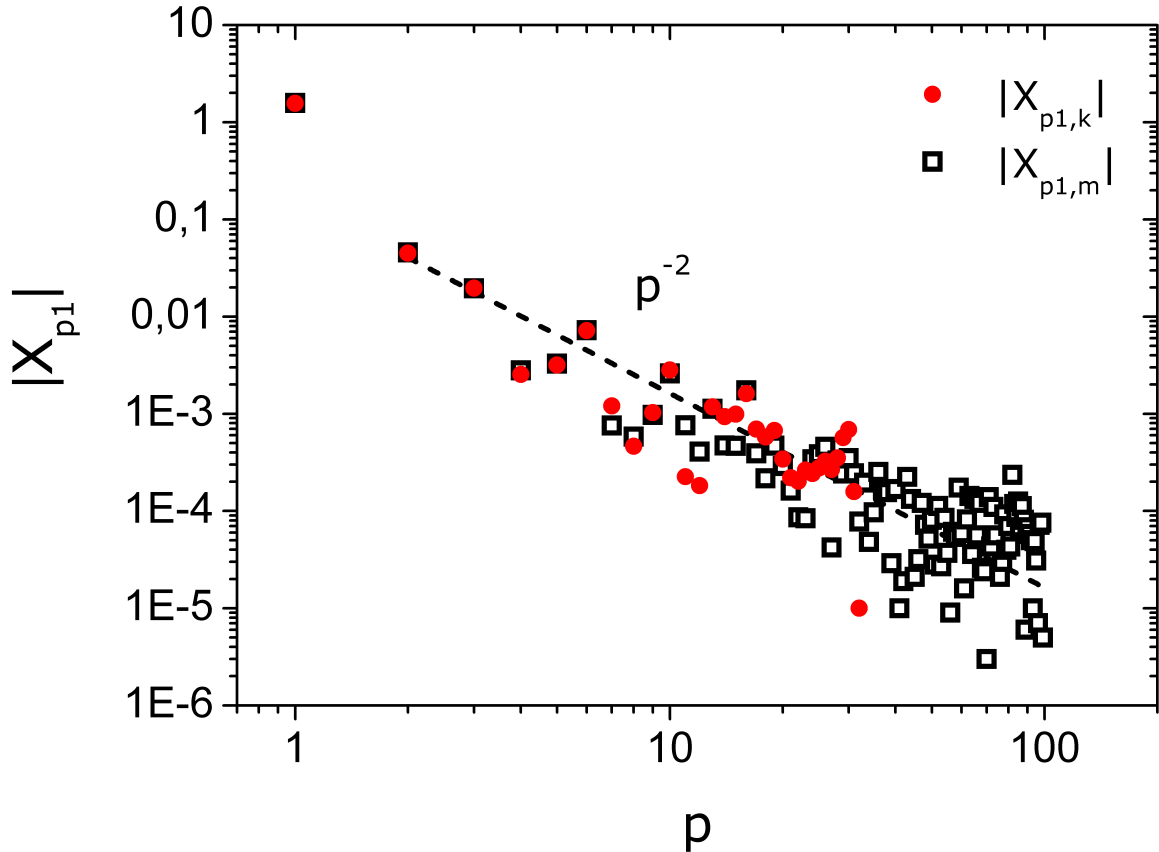
Im Folgenden wird die Ursache der nicht verschwindenden Kreuzkorrelation im Bereich kleiner  $p$  untersucht. Abb. 5.45 zeigt  $|X_{p1,k}|$  und  $|X_{p1,m}|$  in doppeltlogarithmischer Darstellung. Hierbei zeigt sich deutlich eine mit der Modenordnung  $p$  abnehmende Korrelation. Der Verlauf folgt einem Potenzgesetz der Ordnung  $p^{-2}$ , welches als gestrichelte Linie dargestellt ist. Dieses Verhalten begründet sich durch die in Abb. 5.43 dargestellte Autokorrelation bzw. Amplitudenstärke der

<sup>16</sup> Im Fall der frei verbundenen Kette gilt für den Mittelwert des Öffnungswinkels  $\phi = 90^\circ$

<sup>17</sup> Unter dem Pentaneffekt wird die unter Erhöhung der Kettenlänge im Fall von Alkanen erstmalig für Pentan gegebene Möglichkeit eines intramolekularen Volumenausschlusses verstanden. Konkret ist es für die aus 5 Kohlenstoffatomen aufgebaute Kette nicht möglich alle theoretisch vorhandenen Kettenkonformationen anzunehmen, da es dabei teilweise zur Kollision der Kettenenden kommen würde.



**Abbildung 5.44:** Kreuzkorrelation der Rousemoden zur Zeit  $t = 0$  für  $N = 100$ ,  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . **(a)** Massenpunkte sind durch Kuhn-Segmente entsprechend  $C_\infty \approx 3$  gegeben, ( $N_R = 33$ ). **(b)** Massenpunkte sind durch Wiederholungseinheiten gegeben, ( $N_R = 100$ ). Dargestellt sind in beiden Fällen die Kreuzkorrelation  $X_{p1}$  der Mode  $p$  mit der ersten Mode. Die jeweils eingefügten Grafiken zeigen die Korrelation der Mode  $p$  mit der letzten Mode.

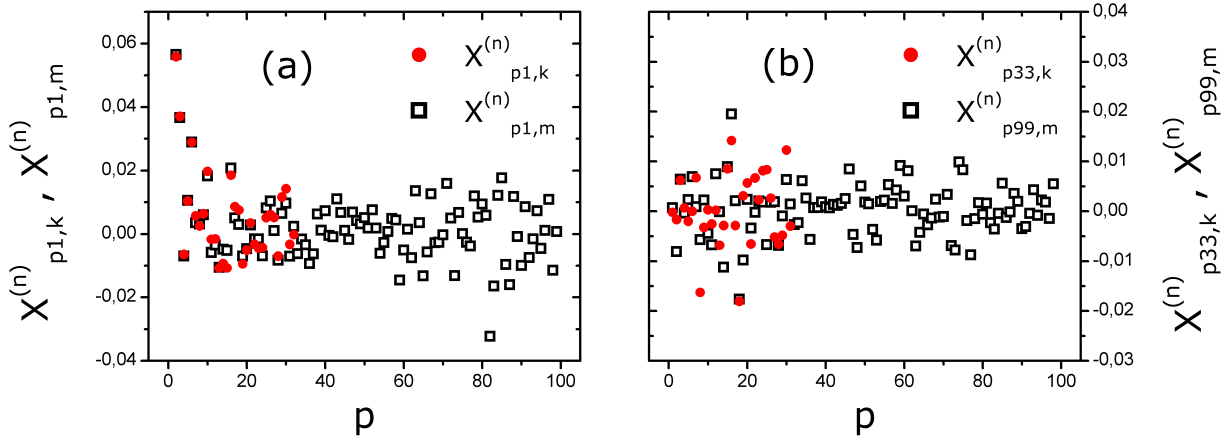


**Abbildung 5.45:** Betrag der Kreuzkorrelation  $X_{p1}$  der Mode  $p$  mit der ersten Mode in doppeltlogarithmischer Darstellung. Hierbei wurden negative Datenpunkte durch Vorzeichenwechsel in den dargestellten Abbildungsbereich überführt. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf eines Potenzgesetzes  $\propto p^{-2}$ .

einzelnen Moden, welche näherungsweise durch Gl. (5.50) beschrieben werden kann. Durch folgende Skalierung lässt sich dieser Amplitudeneffekt eliminieren:

$$X_{pq}^{(n)} = \left\langle \frac{\vec{X}_p}{\|\vec{X}_p\|} \cdot \frac{\vec{X}_q}{\|\vec{X}_q\|} \right\rangle \quad (5.51)$$





**Abbildung 5.46:** Gemäß Gl. (5.51) normierte Kreuzkorrelation. **(a)** Normierte Kreuzkorrelation  $X_{p1}^{(n)}$  der Mode  $p$  mit der ersten Mode. **(b)** Normierte Kreuzkorrelation der Mode  $p$  mit der letzten Mode.

Die normierte Kreuzkorrelation  $X_{pq}^{(n)}$  ist in Abb. 5.46 dargestellt, für (a) die Mode  $p$  mit der ersten Mode, für (b) die Mode  $p$  mit der letzten Mode. Die normierten Daten streuen unabhängig von  $p$  um 0, somit zeigt sich, dass die apparente  $p^{-2}$ -Abhängigkeit lediglich ein Effekt der mit  $p^{-2}$  skalierenden Amplitudenstärke der Moden ist. Insbesondere ist damit gezeigt, dass die Moden  $\delta$ -korreliert, d.h. orthogonal zueinander sind, Abweichungen hiervon sind numerischen Unzulänglichkeiten geschuldet. Dies gilt unabhängig von  $N$ ,  $T$ ,  $p$  und widerlegt die von Kreer et al. [183] vermutete Verletzung der Orthogonalitätsrelation der Moden.

### 5.1.3.3 Dynamische Größen des Rousemodells: Modenanalyse

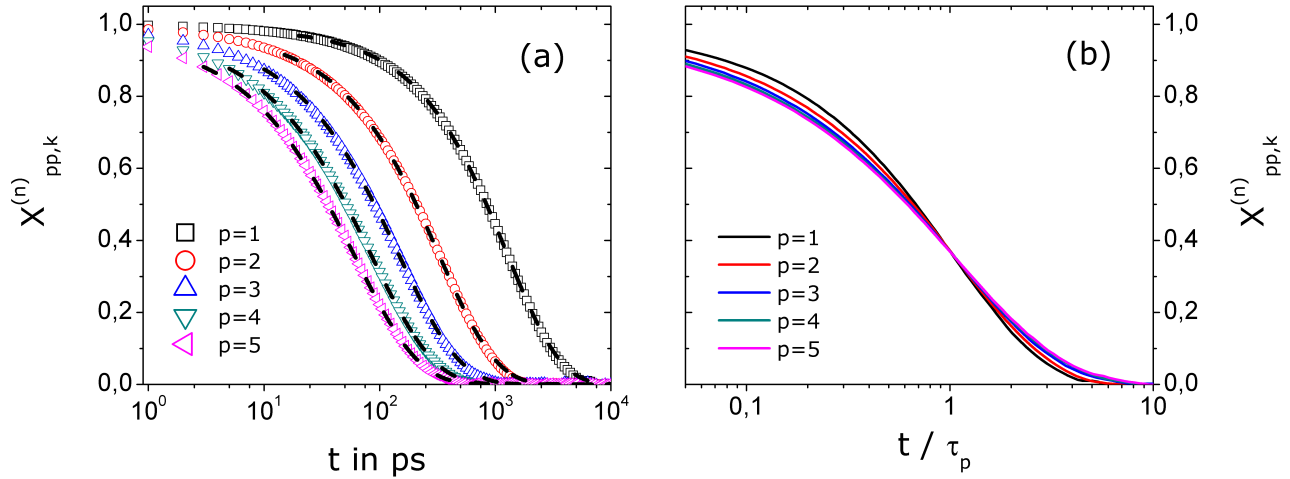
Das Rousemodell liefert Vorhersagen über die zeitliche Entwicklung polymerer Systeme. Diese theoretisch abgeleiteten Vorhersagen, welche im Weiteren als dynamische Größen bezeichnet werden, werden nachfolgend mit Simulationsdaten verglichen. Die dabei zutage tretenden Abweichungen werden quantifiziert und innerhalb der Theorie auf die dem Modell zugrundeliegenden Annahmen zurückgeführt. Weiterhin werden die Daten im Fall langer Ketten im Rahmen des Tube-Reptation Modells von Doi und Edwards [157] diskutiert.

Eine wesentliche Aussage des Rousemodells ist entsprechend Gl. (4.76) die eines exponentiellen Zerfalls der Autokorrelationsfunktion  $X_{pp}(t)$  mit der Zeit  $t$ . Da die Amplitudenstärke der Autokorrelationsfunktion bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde und in diesem Abschnitt der zeitliche Verlauf im Fokus liegt, werden zur besseren Vergleichbarkeit normierte Korrelationsfunktionen

$$X_{pp}^{(n)}(t) = \left\langle \frac{\vec{X}_p(t)}{\|\vec{X}_p(t)\|} \cdot \frac{\vec{X}_p(0)}{\|\vec{X}_p(0)\|} \right\rangle \quad (5.52)$$

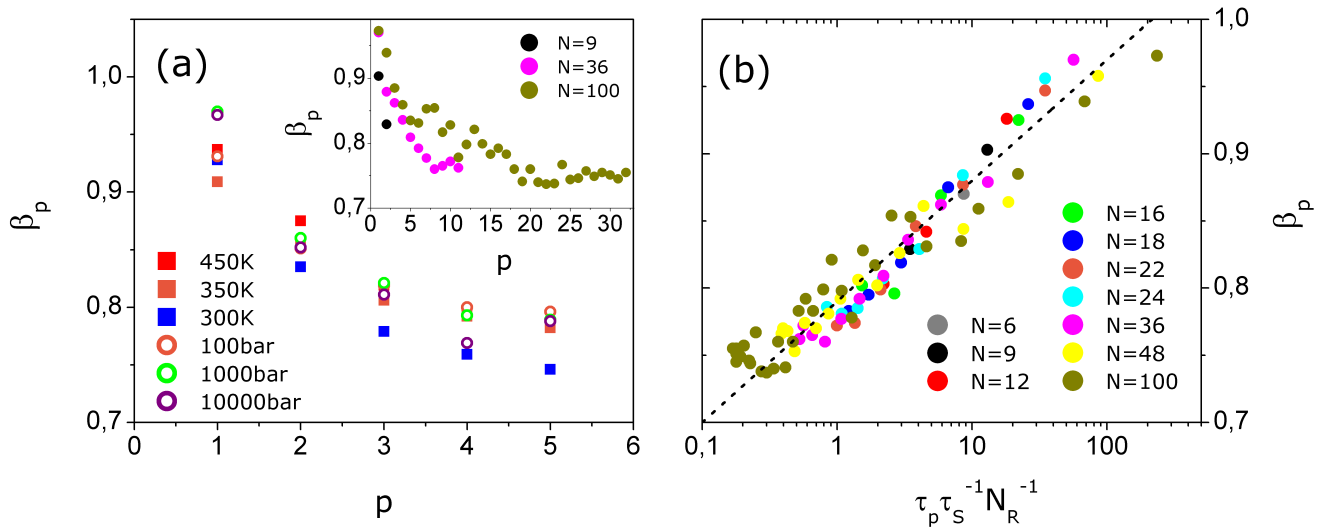
in Analogie zu Gl. (5.51) betrachtet, wobei  $\vec{X}_p(t)$  gemäß Gl. (4.73) gegeben ist. Diese sind für verschiedene  $p$  beispielhaft für PPO<sub>18</sub> bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  als Funktion der Zeit in Abb. 5.47 (a) dargestellt. Qualitativ identisches Verhalten lässt sich für abweichende Kettenlänge, Temperatur und Druck beobachten. Der Index  $k$  kennzeichnet hierbei erneut die Definition der Massenpunkte durch  $C_\infty \approx 3$  Wiederholungseinheiten (s. Kap. 5.1.3.2).

Es zeigt sich in (a), dass der Korrelationszerfall mit zunehmender Modenordnung  $p$  schneller verläuft. Dies ist konsistent mit dem Verlauf der den Moden zugeordneten Längenskala, so beschreiben Moden der Ordnung  $p$  die Dynamik von Strukturelemente der Größe  $\approx N_R/p$ . Die gestrichelt dargestellten Kurven stellen an die Daten angepasste KWW Funktionen dar. Es zeigt sich, dass das beobachtete Relaxationsverhalten gut durch einen gestreckt exponentiellen Zerfall beschrieben werden kann, wobei die Nicht-Exponentialität mit der Modenordnung  $p$  zunimmt. Um den Effekt eines zunehmend gestreckt verlaufenden Korrelationsverlustes direkt zu veranschaulichen, sind in (b) durch Normierung der Zeitachse auf  $t/\tau_p$  skalierte Korrelationsfunktionen dargestellt, wodurch die Kopplung von Nicht-Exponentialität und



**Abbildung 5.47:** Normierte Autokorrelationsfunktion  $X_{pp,k}^{(n)}(t)$  für  $N = 18$ ,  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  für verschiedene Moden  $p$ , s. Gl. (5.52). (a) zeigt den zeitlichen Verlauf von  $X_{pp,k}^{(n)}(t)$ , die gestrichelten Linien stellen an die Daten angepasste KWW-Funktionen dar. Zur besseren Vergleichbarkeit des Relaxationsverhaltens sind in (b) die Daten als Funktion der skalierten Zeit  $t/\tau_p$  dargestellt.

Modenordnung deutlich hervorgeht.



**Abbildung 5.48:** (a) Streckungsparameter  $\beta_p$  als Funktion der Modenordnung  $p$  für PPO<sub>18</sub> bei verschiedenen Temperaturen ( $p = 1\text{bar}$ ) und Drücken ( $T = 450K$ ). (b) Streckungsparameter  $\beta_p$  für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  als Funktion der dimensionslosen Skalierungsgröße  $\tau_p \tau_S^{-1} N_R^{-1}$ , siehe Text für Details. Die gestrichelt eingezeichnete Linie ist durch Gl. (5.53) gegeben.

Um dieses Verhalten eingehender zu untersuchen, werden die Korrelationszerfälle durch KWW-Funktionen angepasst, s. Gl. (5.10). Die daraus extrahierten Streckungsparameter  $\beta_p$  sind in Abb. 5.48 (a) für verschiedene Temperaturen ( $p = 1\text{bar}$ ) und Drücken ( $T = 450K$ ) als Funktion der Modenordnung dargestellt, dabei wurde  $N = 18$  konstant gehalten. Für alle dargestellten Temperaturen und Drücke zeigt sich ein Abfall in  $\beta_p$  mit zunehmender Modenordnung, eine charakteristische Temperatur- oder Druckabhängigkeit ist hierbei nicht zu erkennen. Die in (a) eingefügte Grafik zeigt den Streckungsparameter  $\beta_p$  für PPO<sub>9</sub>, PPO<sub>36</sub> und PPO<sub>100</sub> bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . Unabhängig von der Kettenlänge ergibt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten. Eine quantitative und zudem für alle Kettenlängen generalisierte Beschreibung dieses Verhaltens ist in Abb. 5.48 (b) dargestellt, welche Streckungsparameter  $\beta_p$  bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  für verschiedene Kettenlängen als Funktion von  $\tau_p \tau_S^{-1} N_R^{-1}$  zeigt. Aufgrund dieser bis dato neuartigen Skalierung kollabieren die Daten zu einem Masterplot. Das sodann von Kettenlänge, Temperatur und Druck unabhängig und somit universelle Verhalten

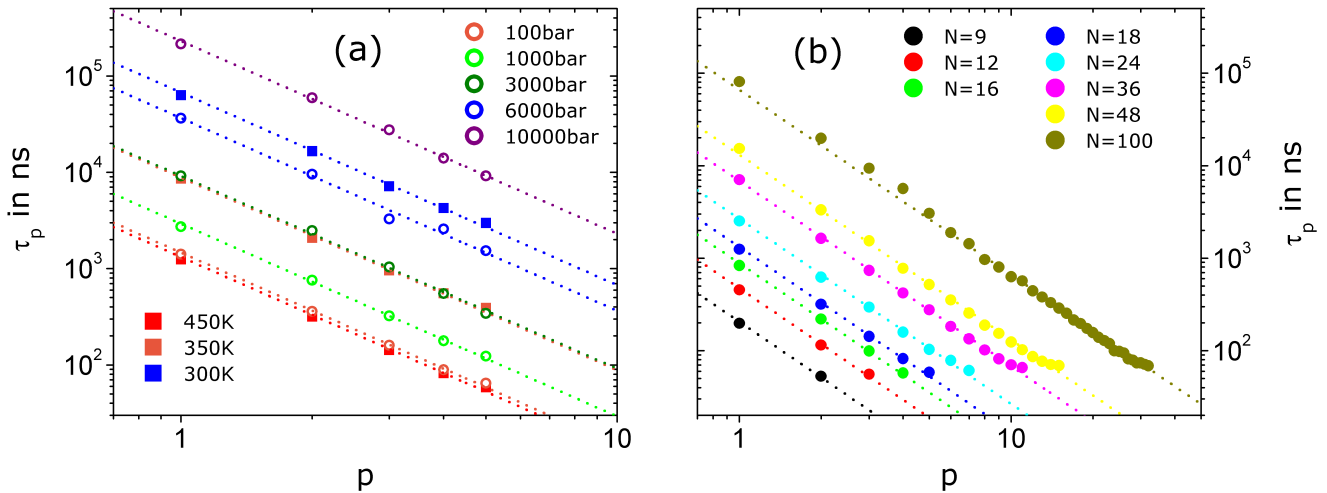
lässt sich durch Gl. (5.53) beschreiben, siehe gestrichelte Linie in (b). Der hiermit eingeführten dimensionslosen Größe  $\mathcal{R} := \tau_p \tau_S^{-1} N_R^{-1}$  kommt dabei die Bedeutung einer Kennzahl [314] zu.

$$\beta_p(\mathcal{R}) = 0,09 \cdot \log_{10}(\mathcal{R}) + 0,79 \quad (5.53)$$

Nachfolgend werden die Zeitkonstanten  $\tau_p$  betrachtet, welche wie folgt definiert sind:

$$X_{pp}^{(n)}(\tau_p) = \frac{1}{e} \quad (5.54)$$

Im Rahmen des Rousemodells ist bei fester Kettenlänge und Temperatur entsprechend Gl. (4.80) eine Abnahme der Korrelationszeit  $\tau_p$  mit  $p^2$  zu erwarten. In Abb. 5.49 (a) sind beispielhaft für PPO<sub>18</sub> Korrelationszeiten bei verschiedenen Temperaturen ( $p = 1\text{bar}$ ) und Drücken ( $T = 450\text{K}$ ) als Funktion der Modenordnung  $p$  dargestellt. Es zeigt sich in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch vorhergesagten  $p^{-2}$  Abfall, entsprechend angepasste Potenzgesetze sind gestrichelt eingezeichnet. In (b) sind Korrelationszeiten für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$  aufgeführt und ebenfalls durch Potenzgesetze  $\propto p^{-2}$  angepasst, welche auch in diesem Fall die Vorhersage des Rousemodells bestätigen. Die vollständige Inspektion von  $\tau_p$  innerhalb des simulierten Parameterraums  $N, T, p$  zeigt keine Abweichungen zu Gl. (4.80)<sup>18</sup>. Somit können Zeitkonstanten niedriger Moden welche nicht direkt zugänglich sind indirekt aus den Zeitkonstanten hoher Moden mittels Extrapolation gewonnen werden, s. Kap. 7.5 Abb. 7.10.

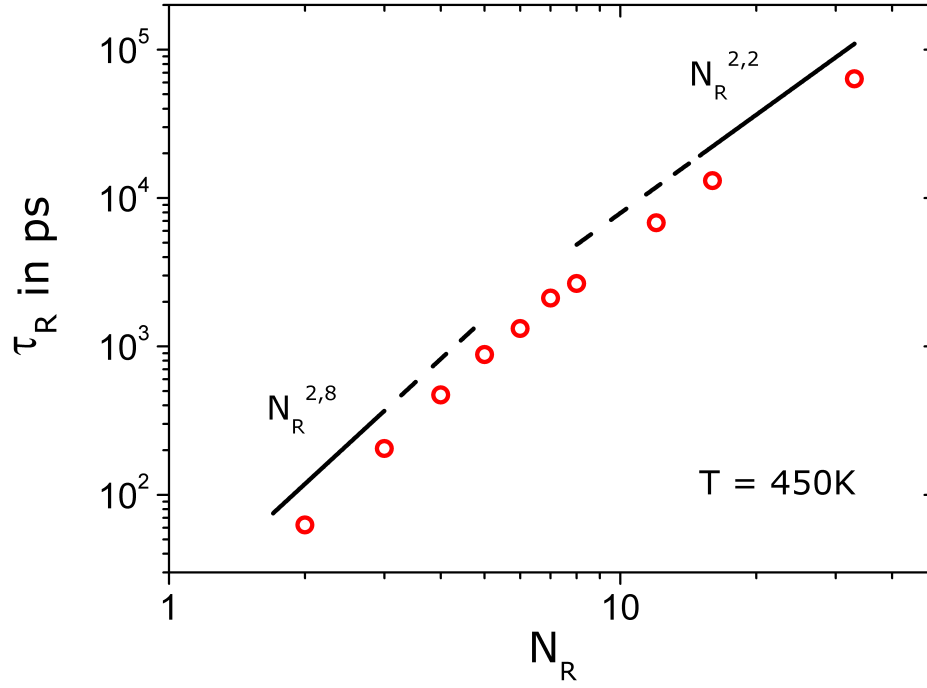


**Abbildung 5.49:** Zeitkonstante  $\tau_p$  als Funktion der Modenordnung  $p$  für (a) PPO<sub>18</sub> bei verschiedenen Temperaturen ( $p = 1\text{bar}$ ) und Drücken ( $T = 450\text{K}$ ), sowie (b) verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$ . Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Potenzgesetze  $\propto p^{-2}$ .

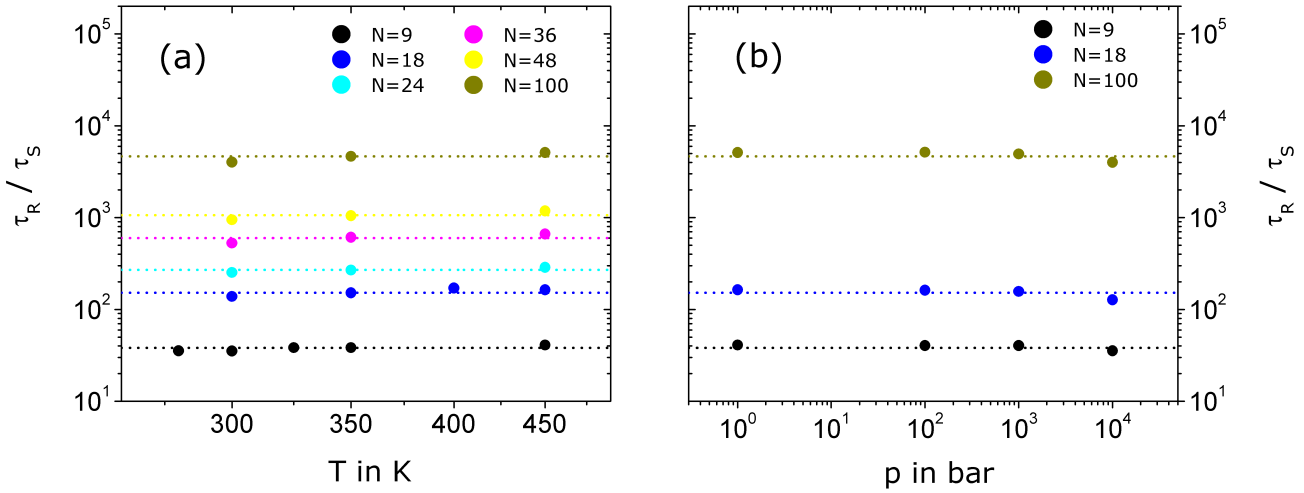
Eine weitere im Rahmen des Rousemodells abgeleitete Gesetzmäßigkeit betrifft die Kettenlängenabhängigkeit der Rousezeit, welche sich nach Gl. (4.81) zu  $\tau_R \propto N_R^2$  ergibt. Um diese Vorhersage zu testen, ist in Abb. 5.50  $\tau_R = \tau_1$  als Funktion der Kettenlänge bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$  dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen dass die Daten in ihrer Gesamtheit nicht durch ein Potenzgesetz allein charakterisiert sind, vielmehr ist im Bereich kurzer Ketten ein Verhalten  $\propto N_R^{2,8}$  zu beobachten, welches mit zunehmender Kettenlänge auf  $\propto N_R^{2,2}$  abfällt. Dieses Verhalten lässt sich auf eine Kettenlängenabhängigkeit des monomeren Reibungskoeffizienten  $\xi$  zurückführen, welche in Abb. 5.53 dargestellt und weiter unten diskutiert wird.

Um der Frage nachzugehen, inwieweit der in Kap. 5.1.1.1 diskutierte lokale Prozess der Segmentrelaxation als Elementarschritt der globalen Kettenrelaxation aufgefasst werden kann, wird das Verhältnis der korrespondierenden Zeitkonstanten untersucht.  $\tau_R/\tau_S$  kann dabei als Anzahl der zur Relaxation einer Kette erforderlichen Elementarschritte aufgefasst

<sup>18</sup> Im Fall hoher Biegesteifigkeit wurde  $\tau_p \propto p^{-4}$  beobachtet [315, 316].



**Abbildung 5.50:** Rousezeit  $\tau_R = \tau_1$  als Funktion der Kettenlänge bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$ . Die eingezeichneten Linien stellen an die Daten angepasste Potenzgesetze im oligomeren und polymeren Bereich dar.

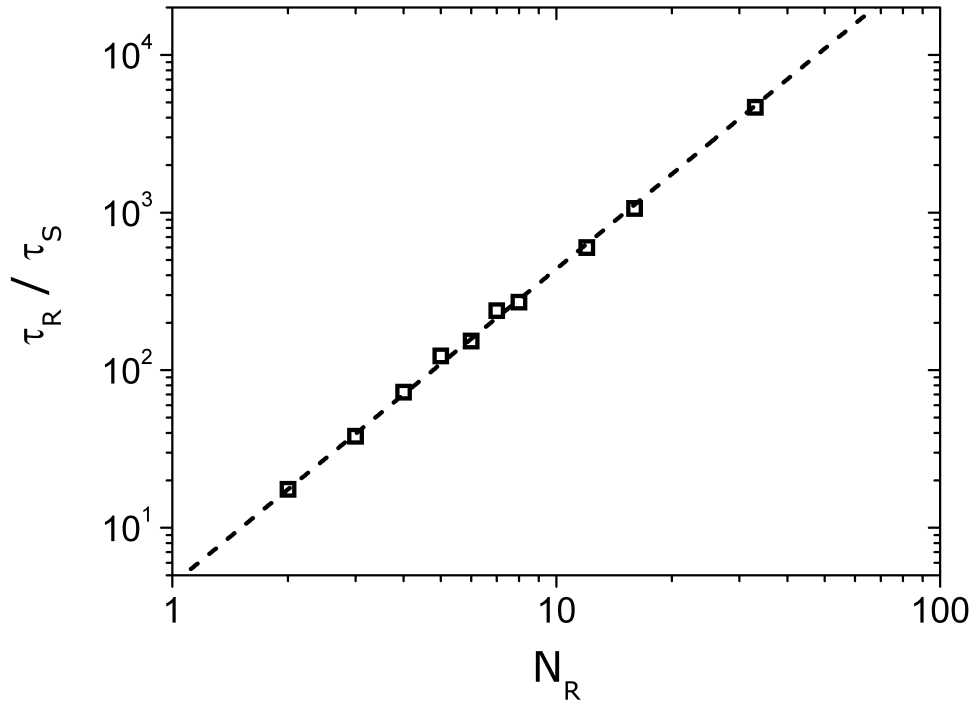


**Abbildung 5.51:** Verhältnis der Rousezeit  $\tau_R$  zur Zeitkonstanten der Segmentrelaxation  $\tau_S$  für verschiedene Kettenlängen **(a)** als Funktion der Temperatur, **(b)** als Funktion des Drucks. Die gestrichelt eingezeichneten Linien kennzeichnen den zu einer Kettenlänge korrespondierenden Mittelwert von  $\tau_R/\tau_S$ .

werden. In Abb. 5.51 ist das Verhältnis der Zeitkonstanten für verschiedene Kettenlängen **(a)** als Funktion der Temperatur, sowie **(b)** als Funktion des Drucks dargestellt. Das Verhältnis der Zeitkonstanten ist konstant unter Temperatur- und Druckvariation, und weist einen lediglich von der Kettenlänge abhängigen Wert auf, wodurch die Interpretation der Segmentrelaxation als Elementarschritt der Kettenrelaxation gefestigt wird. Die gestrichelt eingezeichneten Linien kennzeichnen den zu einer Kettenlänge korrespondierenden Mittelwert von  $\tau_R/\tau_S$ . Die Kettenlängenabhängigkeit der so bestimmten Mittelwerte von  $\tau_R/\tau_S$  ist in Abb. 5.52 dargestellt. Die Daten lassen sich gut durch ein Potenzgesetz  $\propto N_R^2$  beschreiben, eine entsprechend angepasste Kurve ist eingezeichnet. Dieser Sachverhalt lässt sich auf Gl. (4.81) zurückführen und somit im Rahmen des Rousemodells erklären, sofern folgende Annahmen getroffen werden:

$$\tau \propto \frac{\eta}{T} \quad (5.55)$$

$$\eta \propto \xi \quad (5.56)$$



**Abbildung 5.52:** Verhältnis der Rousezeit  $\tau_R$  zur Zeitkonstanten der Segmentrelaxation  $\tau_S$  als Funktion der Kettenlänge. Die gestrichelt eingezeichnete Linie stellt ein an die Daten angepasstes Potenzgesetz entsprechend Gl. (5.57) dar.

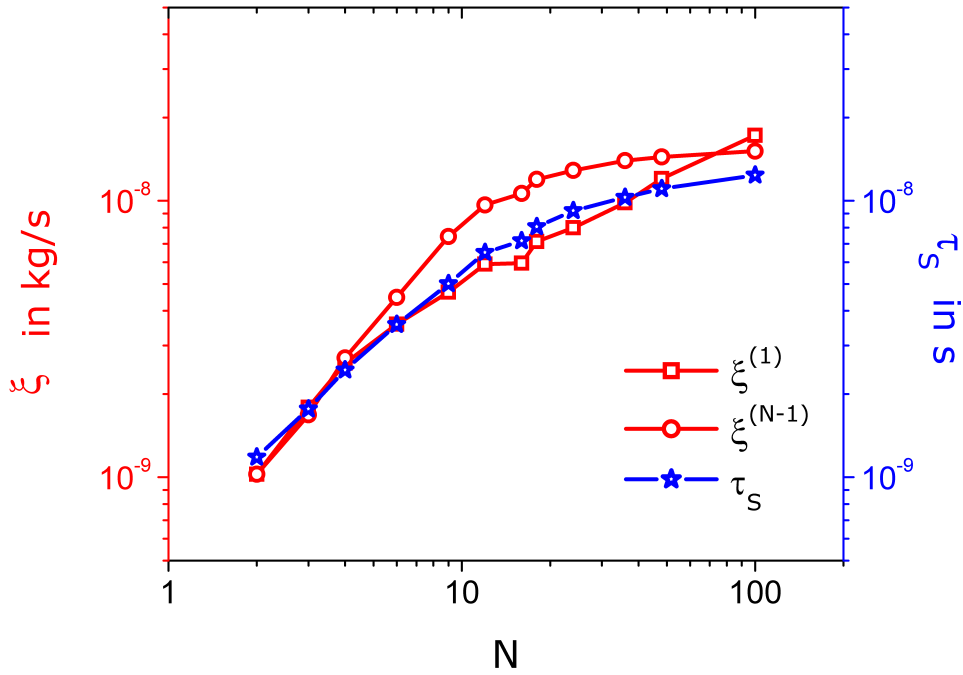
Hierbei geht Gl. (5.55) auf das Stokes-Einstein (SE) bzw. Debye-Stokes-Einstein (DSE) Gesetz zurück, welches einen Zusammenhang zwischen der Viskosität und den mikroskopischen Bewegungsmechanismen Translation (SE) und Rotation (DSE) herstellt [317–319]. Untersuchungen an unterkühlten Flüssigkeiten [320–322], sowie insbesondere an Polymeren [319, 323, 324] haben gezeigt, dass das SE und DSE Gesetz nicht universell gültig sind, sondern nur in einem beschränkten Temperaturbereich. Unter Abkühlung finden sich bei Annäherung an die Glassübergangstemperatur Abweichungen von Gl. (5.55), welche in der Literatur beispielsweise durch ein fraktionales Debye-Stokes-Einstein (FDSE) Gesetz beschrieben werden [317]. In der Literatur wird der Zusammenbruch von Gl. (5.55) gewöhnlich im Rahmen der sogenannten *Rotations-Translations Entkopplung* diskutiert, welche an dieser Stelle aus Platzgründen nicht weiter ausgeführt werden kann [325–329]. Gl. (5.56), welche die funktionale Abhängigkeit des im Rousemodell eingeführten Monomerreibungskoeffizienten  $\xi$  von äußeren Parametern, wie beispielsweise Druck und Temperatur, auf die der Viskosität abbildet, findet sich in der Literatur als häufig getroffene Annahme [155]. Durch Kombination von Gl. (5.55) und Gl. (5.56) lässt sich für das Verhältnis  $\tau_R/\tau_S$  folgender Ausdruck ableiten:

$$\tau_R = \frac{\xi b^2}{3\pi^2 k_B T} \cdot N_R^2 \quad \xrightarrow{\frac{\xi}{T} \propto \tau_S} \quad \frac{\tau_R}{\tau_S} \propto N_R^2 \quad (5.57)$$

Diese Überlegungen sind in Einklang mit den in Abb. 5.52 dargestellten Daten, welche gut durch ein an Gl. (5.57) angepasstes Potenzgesetz beschrieben werden. In Bezug auf die Validität der oben aufgeführten Annahmen, ist der Frage nachzugehen, inwieweit Gl. (5.55) und Gl. (5.56) innerhalb des betrachteten Parameterraumes erfüllt sind. Hierzu wird nachfolgend der Reibungskoeffizient durch folgende Gleichung explizit berechnet:

$$\xi = \frac{12k_B T \tau_p}{b^2} \cdot \sin^{-2} \left( \frac{\pi p}{2N} \right) \quad (5.58)$$

In Abb. 5.53 sind der Reibungskoeffizient  $\xi$ , sowie vergleichend dazu die Zeitkonstante  $\tau_S$  der Segmentrelaxation für  $T = 450\text{K}$  dargestellt. Die Berechnung von  $\xi$  wurde dabei für  $p = 1$  und  $p = N - 1$  getrennt durchgeführt, die entsprechenden Datensätze sind mit  $\xi^{(1)}$  bzw.  $\xi^{(N-1)}$  bezeichnet. Es zeigt sich, dass  $\xi$  entgegen der Definition als *monomerer* Reibungskoeffizient, d.h. ohne jegliche Kettenlängenabhängigkeit, nicht konstant unter Variation von  $N$  ist. Vielmehr steigt  $\xi$  im Bereich kurzer Ketten steil an, wohingegen sich für lange Ketten ein Plateau ausbildet. Weiterhin zeigt sich, dass die Daten für  $\xi^{(1)}$  und  $\xi^{(N-1)}$  näherungsweise übereinstimmen und insbesondere eine zu  $\tau_S$  identische Kettenlängenabhängigkeit aufweisen, wodurch die in Gl. (5.58) vorgenommene Substitution empirisch gerechtfertigt wird. Durch



**Abbildung 5.53:** Reibungskoeffizient des Rousemodells  $\xi$  und Zeitkonstante der Segmentrelaxation  $\tau_s$  bei  $T = 450K$  als Funktion der Kettenlänge. Der Reibungskoeffizient wurde gemäß Gl. (5.58) für  $p = 1$  und  $p = N - 1$  getrennt berechnet, die entsprechenden Datensätze sind mit  $\xi^{(1)}$  bzw.  $\xi^{(N-1)}$  bezeichnet.

Eliminierung der Kettenlängenabhängigkeit des Reibungskoeffizienten zeigt sich für die normierte Rousezeit  $\tau_R/\tau_s$  das erwartete Potenzgesetz  $\propto N_R^2$ . Somit lässt sich konstatieren, dass  $\xi = \xi(N)$  zwar im Widerspruch zur Idee des Monomerreibungskoeffizienten steht und die direkte Beobachtung der  $N_R^2$ -Skalierung von  $\tau_R$  verhindert (vgl. Abb. 5.50), diese jedoch nach Skalierung mit  $\xi$  uneingeschränkt für alle beobachteten Kettenlängen Gültigkeit besitzt (vgl. Abb. 5.52).

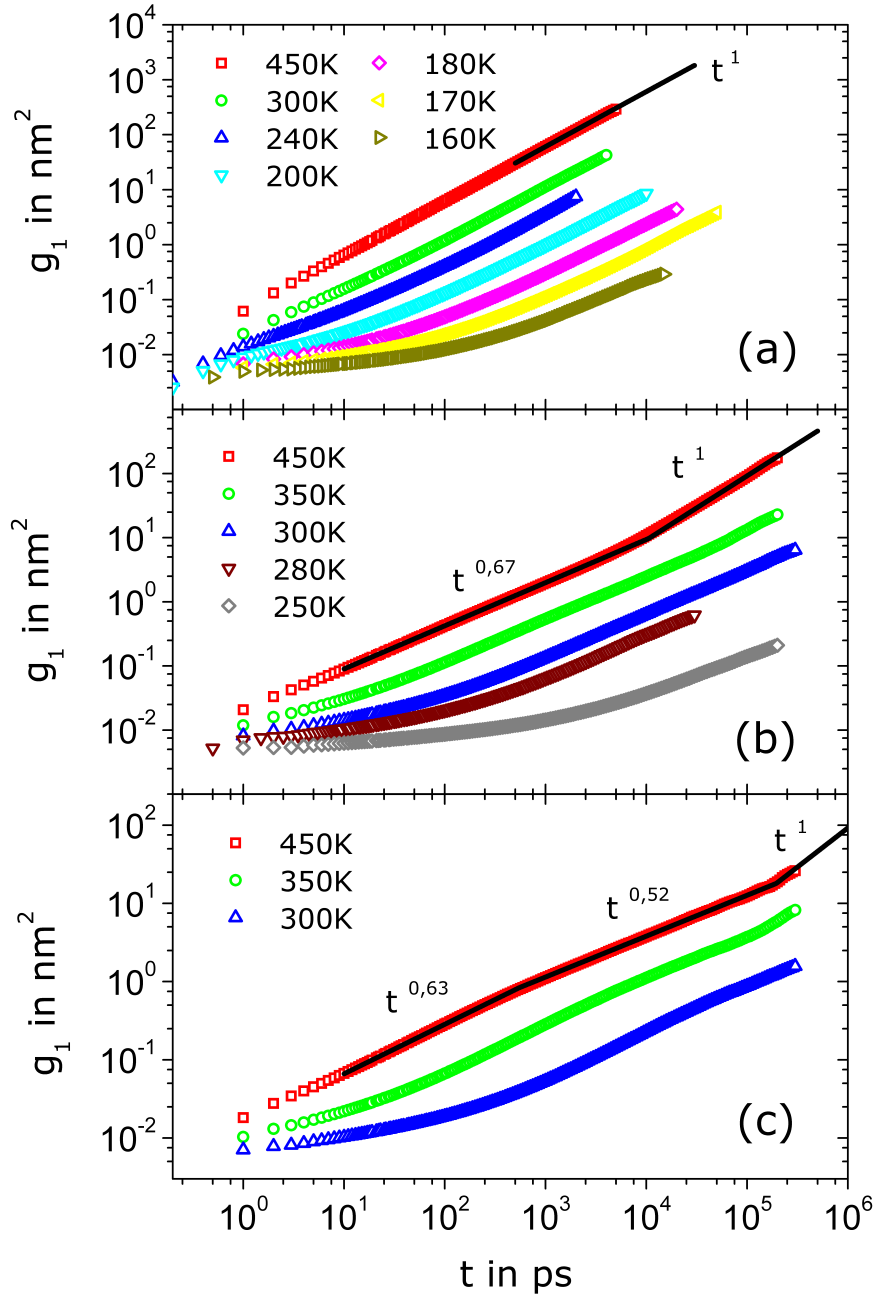
#### Resümee:

Durch Analyse des Relaxationsverlaufs der normierten Autokorrelation  $X_{pp}^{(n)}(t)$  zeigt sich zum einen, dass die Korrelation nicht wie im Rousemodell abgeleitet einem einfachen exponentiellen Zerfall folgt, sondern gestreckt exponentiell abnimmt, d.h.  $\beta_p < 1$ . Eine quantitative Beschreibung des Streckungsparameters  $\beta_p$  ist durch Gl. (5.53) mit Hilfe der dimensionslosen Kennzahl  $\mathfrak{R} := \tau_p \tau_s^{-1} N_R^{-1}$  in generalisierter Form, d.h. für alle beobachteten Kettenlängen, Temperaturen und Drücke gegeben, vgl. Abb. 5.48. Aus der Inspektion der Zeitkonstanten ergibt sich, dass der Verlauf der Zeitkonstanten  $\tau_p$  gut mit dem theoretisch vorhergesagten Abfall  $\propto p^{-2}$  übereinstimmt. Weiterhin zeigt sich, dass der monomere Reibungskoeffizient eine Funktion der Kettenlänge ist, welche hinreichend gut durch die Kettenlängenabhängigkeit der Segmentrelaxation wiedergegeben wird. Unter Berücksichtigung von  $\xi = \xi(N)$  skaliert die Rousezeit mit  $N^2$ , vgl. Abb. 5.57. Somit lassen sich die beobachteten Abweichungen auf die funktionale Gestalt des Reibungskoeffizienten  $\xi$  projizieren, d.h. in lediglich einem Parameter subsummieren. Anzeichen für  $\tau_R(N) \propto (N/p)^3$ , welche im Röhren-Reptationsmodell beim Überschreiten der Verschlaufungslänge entsprechend Gl. (4.113) vorhergesagt werden [224], finden sich im untersuchten Bereich nicht. Die Modenanalyse liefert somit keine Indizien auf Verschlaufungen im Bereich langer Ketten.

#### 5.1.3.4 Dynamische Größen des Rousemodells: MSD & OCF

Innerhalb dieses Kapitels werden die Orientierungsautokorrelationsfunktion (OCF) des Rückgratvektors sowie die mittlere quadratische Verschiebung (MSD) evaluiert und mit den Voraussagen aus dem Rouse- sowie dem Röhren-Reptationsmodell verglichen. Insbesondere werden die genannten Observablen, sowie daraus abgeleitete Größen kettenlängenabhängig untersucht, um den Einfluss zunehmender Verschlaufungen auf die Polymerdynamik zu studieren. So wurde in der Literatur auf experimenteller Seite von Rössler et al. durch NMR- [191, 192] und Dielektrik-Untersuchungen [193], sowie von Saalwächter et al. durch Multiquanten-NMR Experimente [190] beobachtet, dass sich der Übergang der Dynamik von Rouse zu Reptation nur langsam unter Zunahme der Kettenlänge vollzieht. Simulationen an stark simplifizierten Modellen, zeigen ähnliche Effekte. So wurde beispielsweise von Kreer et al. [183] durch Monte-

Carlo Simulation ebenfalls von einem breiten Übergangsbereich von Rouse- zu Reptationsdynamik berichtet. Konkret zeigen sich die durch Verschlaufungen hervorgerufenen Zwangsbedingungen lediglich in der allmählichen Ausbildung der theoretisch vorhergesagten Exponenten (vgl. Tab. 4.1). Es ist Gegenstand aktueller Diskussionen, inwieweit diese Exponenten im Grenzwert unendlich langer Ketten exakt angenommen werden [190].



**Abbildung 5.54:** MSD  $g_1(t)$  gemittelt über alle Segmente für verschiedene Temperaturen bei  $p = 1\text{bar}$ . **(a)**  $N = 2$ . **(b)**  $N = 18$ . **(c)**  $N = 100$ . Die schwarz eingezeichneten Linien stellen an die Daten angepasste Potenzgesetze dar. Nach dem Röhren-Reptationsmodell erwartete Exponenten finden sich Tab. 4.1. Analoge Daten für das MSD  $g_{1,z}(t)$  der zentralen Kettensegmente sind im Anhang in Abb. 7.11 gezeigt.

Zur Analyse des MSD ist in Abb. 5.54 die über alle Segmente gemittelte quadratische Verschiebung für verschiedene Temperaturen bei  $p = 1\text{bar}$  dargestellt. Die Kettenlänge ist jeweils konstant und beträgt (a)  $N = 2$ , (b)  $N = 18$  und (c)  $N = 100$ . Die Daten in (a) zeigen für hohe Temperaturen im kompletten Beobachtungsbereich rein diffusives Verhalten  $\propto t^1$ . Unter Abkühlung zeigen sich im wesentlichen 2 Effekte, zum einen verringert sich die in der Zeit  $t$  zurückgelegte Strecke, zum anderen sind im Bereich kurzer Zeiten zunehmend Abweichungen von normaler Diffusion durch allmähliche Ausbildung eines Plateaus zu beobachten. Während der zuerst genannte Effekt die Temperaturabhängigkeit des



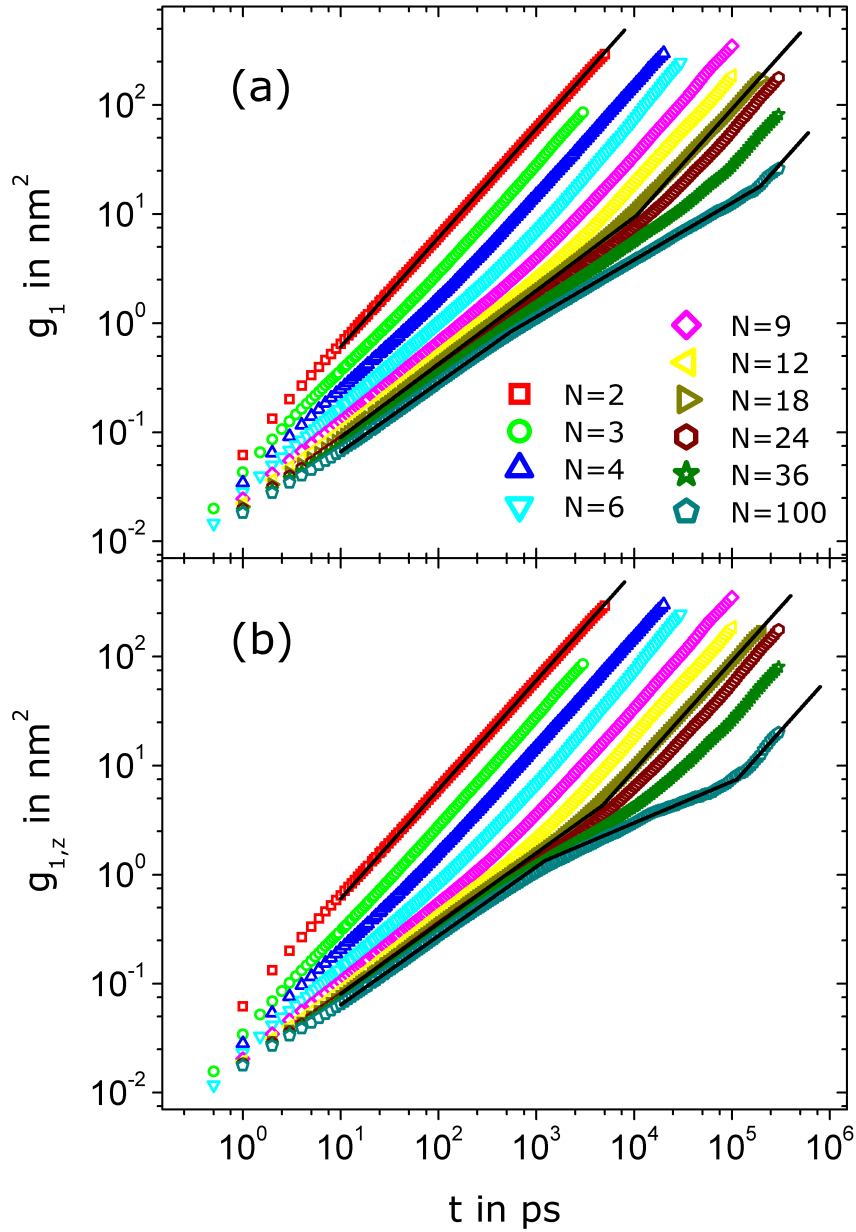
Diffusionskoeffizienten widerspiegelt, ist der zweite Sachverhalt eine Folge des *Käfigeffekts* [276], welcher mit einer Zunahme kooperativer Bewegungen unter Temperaturerniedrigung einhergeht. Nachdem die Teilchen sich im Mittel um eine Strecke äquivalent dem typischen Nachbarabstand bewegt haben, ist der Käfig nach der Strukturrelaxationszeit  $\tau_s$  verlassen und es zeigt sich erneut gewöhnliches Diffusionsverhalten  $\propto t^1$ . PPO<sub>2</sub> weist somit die inhärenten Eigenschaften einer glasbildenden *einfachen Flüssigkeit* auf, vgl. Abb. 4.4.

Das in (b) dargestellte Oligomere PPO<sub>18</sub> zeigt ein unter Temperaturvariation identisches Verhalten, jedoch findet sich dort stets ein subdiffusives Regime  $\propto t^{\alpha_R}$  zwischen Käfigplateau und Diffusionsregime, welches sich durch den temperaturunabhängigen Exponenten  $\alpha_R = 0,67$  auszeichnet. Die Existenz dieses subdiffusiven Regimes ist der Rückwärtskorrelation aufgrund der Kettenkonnektivität geschuldet und wurde im Rahmen des Rousemodells durch Gl. (4.86) hergeleitet. Mit  $\alpha_R = 0,67$  weicht der gefundene Exponent von der Rousevorhersage  $\alpha_R = 0,5$  signifikant ab.

Für PPO<sub>100</sub> in (c) zeigt sich ein weiteres subdiffusives Regime  $\propto t^{\alpha_E}$ , welches dem bereits für  $N = 18$  beobachteten subdiffusiven Regime folgt und dem terminalen Diffusionsprozess vorgelagert ist. Die Exponenten ergeben sich zu  $\alpha_R = 0,63$  und  $\alpha_E = 0,52$ . Entsprechend der im Röhren-Reptationsmodell getroffenen Einteilung der Dynamik, lassen sich für PPO<sub>2</sub> die beiden Regime Glasdynamik und Diffusion, für PPO<sub>18</sub> die Regime Glasdynamik, ungestörte Rousedynamik und Diffusion, und für PPO<sub>100</sub> die Regime Glasdynamik, ungestörte Rousedynamik, eingeschränkte Rousedynamik und Diffusion identifizieren. Zur besseren Identifizierung der genannten Bereiche sind jeweils in schwarz an die Daten angepasste Potenzgesetze eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die daraus gewonnenen Exponenten eine Funktion der Kettenlänge sind, welche im Bereich der studierten Systeme nicht mit den theoretischen Vorhersagen  $\alpha_R = 0,5$ ,  $\alpha_E = 0,25$  übereinstimmen. Die Diskussion der Kettenlängenabhängigkeit von  $\alpha_R$  und  $\alpha_E$  erfolgt weiter unten im Rahmen von Abb. 5.56 (a).

Es wird an dieser Stelle zunächst der Frage nachgegangen inwieweit die Daten zu  $g_1$  von Endgruppeneffekten beeinflusst sind. Hierzu wird den Ideen von Kreer et al. [183] folgend das MSD  $g_{1,z}$  der zentralen Kettensegmente betrachtet. Eine Abb. 5.54 äquivalente Darstellung von  $g_{1,z}$  für PPO<sub>2</sub>, PPO<sub>18</sub> und PPO<sub>100</sub> bei verschiedenen Temperaturen findet sich in Abb. 7.11 im Anhang. Da  $g_{1,z}$  und  $g_1$  eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit zeigen, werden zur weiteren Analyse die Daten bei  $T = 450\text{K}$  für verschiedene Kettenlängen gegenübergestellt, siehe Abb. 5.55. Während sich im niedermolekularen Bereich sowie für kleine Zeiten auch im hochmolekularen Bereich kein geändertes Potenzverhalten findet, so sind für lange Ketten deutliche Unterschiede zu erkennen. Konkret zeigt sich am Beispiel PPO<sub>100</sub> der Einfluss von Zwangsbedingungen aufgrund von Verschlaufungen für zentrale Kettensegmente stärker, wodurch in  $g_{1,z}$  eine klarere Trennung zwischen ungestörter (Regime I) und eingeschränkter Rousedynamik (Regime II) zutage tritt als in  $g_1$ . Um dies quantitativ auszuwerten wurden Potenzgesetze an die Daten angepasst, welche beispielhaft für PPO<sub>2</sub>, PPO<sub>18</sub> und PPO<sub>100</sub> eingezeichnet sind. Die daraus extrahierten Exponenten  $\alpha_R$  und  $\alpha_E$  sind in Abb. 5.56 (a) als Funktion der Kettenlänge dargestellt. Hierbei wurden die aus  $g_1$  gewonnen Exponenten als offene Symbole, die aus  $g_{1,z}$  abgeleiteten Exponenten als gestrichelte Linien visualisiert. Die Kettenlängenabhängigkeit der Exponenten zeigt in beiden Fällen einige Gemeinsamkeiten, so sind bereits für kurze Ketten erste Anzeichen der Ausbildung von Rousedynamik zu erkennen, welche sich mit zunehmender Kettenlänge verstärken. So sinkt  $\alpha_R(N)$  mit wachsendem  $N$ , wobei der Kurvenverlauf für lange Ketten saturiert und ein Plateau bei  $\alpha_R = 0,63$  ausbildet. Dies ist konsistent mit Simulationen an vergrößerten Polymersystemen von Baschnagel et al. [330], welche ebenfalls  $\alpha_R = 0,63$  zeigen und damit auch eine signifikante Abweichung zur theoretischen Vorhersage  $\alpha_R = 0,5$  aufweisen. Es gilt als wahrscheinlich [3], dass die Glasdynamik auf das Rouseregime Einfluss nimmt, weshalb der theoretische Grenzwert  $\alpha_R = 0,5$  nicht angenommen wird.

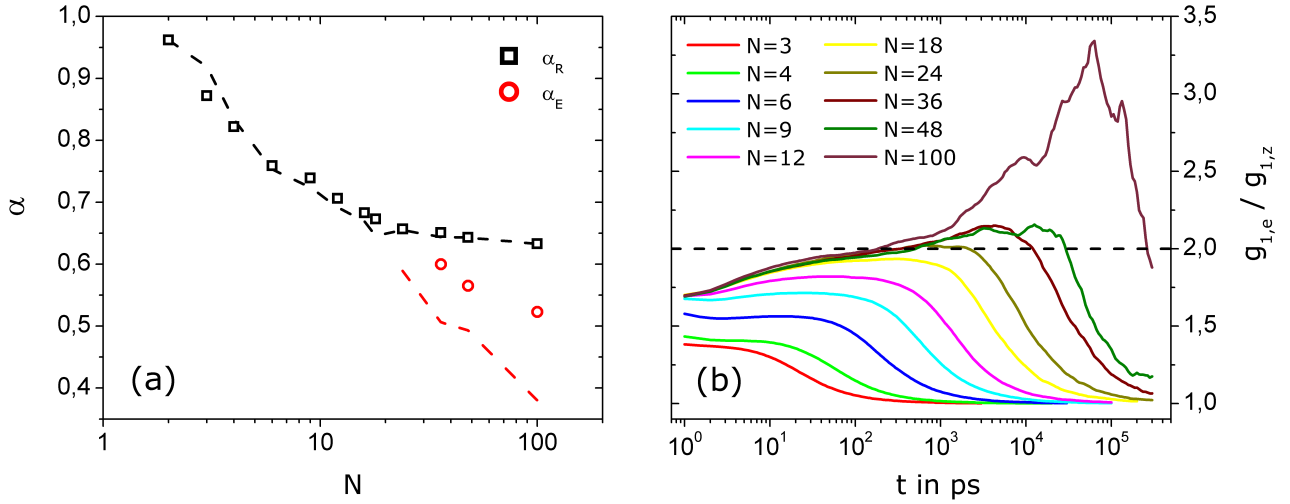
Die Daten in Abb. 5.56 (a) zeigen weiterhin, dass sich mit der Etablierung des Plateauwertes  $\alpha_R = 0,63$  im Bereich  $N \approx 30$  das Regime II beginnt auszubilden. Aufgrund dessen darf die Vermutung geäußert werden, dass der im Rousemodell unter der Annahme unendlich langer Ketten abgeleitete Wert  $\alpha_R = 0,5$  auch deshalb nicht angenommen wird, da sich bereits relativ früh bei  $N \approx 30$  Verschlaufungen beginnen auszubilden, welche ein weiteres subdiffusives Regime hervorrufen und die vollständige Ausbildung von reiner und ungestörter Rousedynamik verhindern. Der Exponent  $\alpha_E$ , welcher das Regime II charakterisiert, beginnt sich mit dem Saturieren von  $\alpha_R$  auszubilden. Obwohl klar eine stete Abnahme von  $\alpha_E(N)$  mit steigendem  $N$  erkennbar ist, sind die betrachteten Ketten zu kurz, um Aussagen über das Grenzwertverhalten des Exponenten für unendlich lange Ketten zu treffen [3, 190]. Durch Vergleich der aus  $g_1$  und  $g_{1,z}$  extrahierten Daten zeigen sich im Fall von  $\alpha_R$  identische Werte, der Einfluss der mobilen Kettenenden auf das MSD scheint im Rousemodell somit korrekt erfasst zu werden. Für  $\alpha_E$  zeigen sich dahingegen deutliche Unterschiede, welche die in Abb. 5.55 gemachten Beobachtungen widerspiegeln. So zeigt sich in  $g_1$  gegenüber  $g_{1,z}$  die Ausbildung der eingezwängten Rousedynamik erst bei längeren Ketten (vgl.  $N = 36$  gegenüber  $N = 24$ ), zudem bildet sich Regime II in  $g_1$  auch langsamer aus, d.h.



**Abbildung 5.55:** MSD bei  $T = 450K$  und  $p = 1\text{bar}$  für verschiedene Kettenlängen  $N$ . **(a)** Über alle Kettensegmente gemittelte quadratische Verschiebung  $g_1$ . **(b)** Mittlere quadratische Verschiebung  $g_{1,z}$  der zentralen, d.h. kettenmittigen Segmente. Die schwarz eingezeichneten Linien stellen an die Daten angepasste Potenzgesetze dar, die jeweiligen Exponenten sind in Abb. 5.56 (a) dargestellt.

der Abfall von  $\alpha_E$  ist in  $g_1$  geringer als in  $g_{1,z}$ . Durch Mittelung über alle Segmente und die damit einhergehende Berücksichtigung der Kettenenden, werden die Übergänge zwischen den Regimen verwaschen, wodurch diese langsamer voneinander separieren und erst später als voneinander getrennte dynamische Bereiche wahrgenommen werden können.

Weitere Hinweise auf den problematischen Einfluss der Kettenenden innerhalb des Röhren-Reptationsmodells werden in Abb. 5.60 bei der Analyse von  $F_2(t)$  sowie in Abb. 5.61 im Rahmen von  $Y(t, n)$  diskutiert. Zunächst wird jedoch das MSD eingehender evaluiert, um die bisher beobachteten Effekte einer beginnenden Einschränkung der Rousedynamik weiter zu untersuchen. Hierzu wird die mittlere quadratische Verschiebung der Kettenenden  $g_{1,e}$  im Verhältnis zum MSD der zentralen Segmente  $g_{1,z}$  betrachtet. Es wird erwartet, dass  $g_{1,e}/g_{1,z}$  im Fall kleiner Zeiten nahe 1 startet, sodann



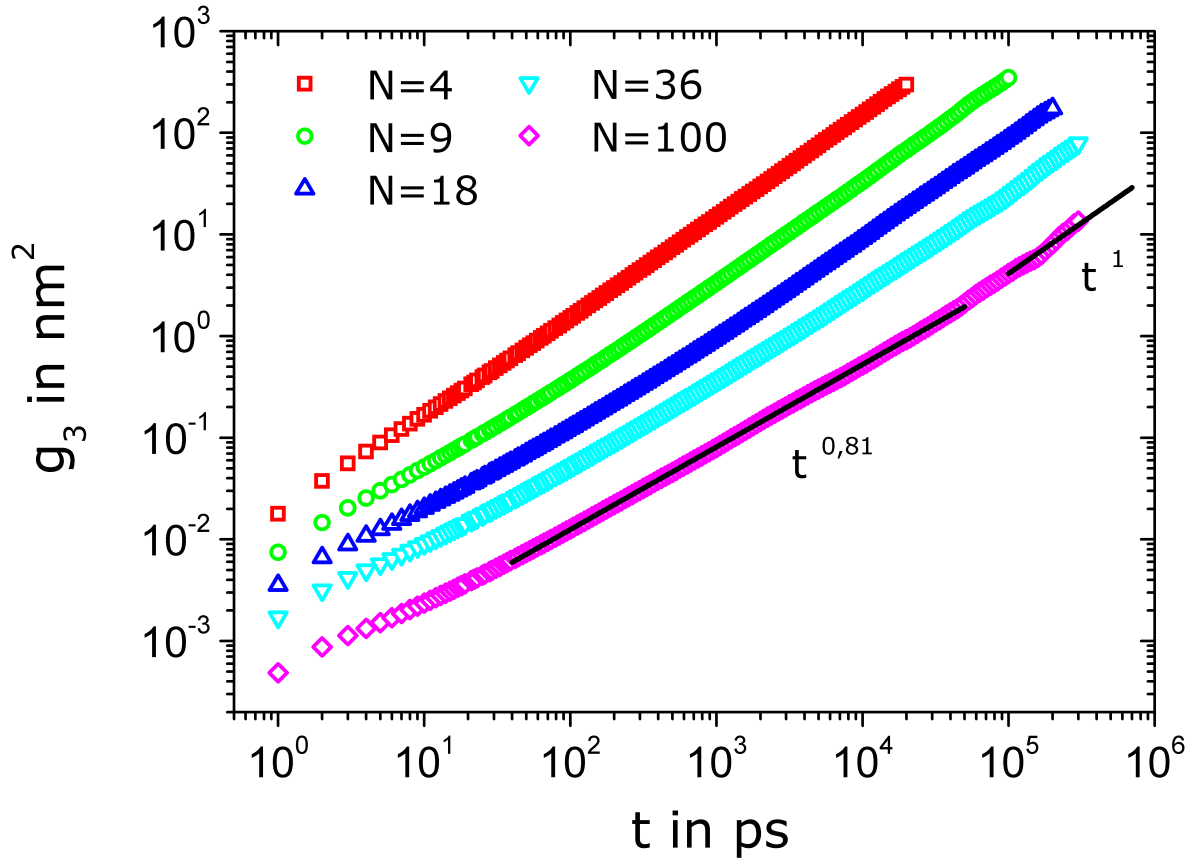
**Abbildung 5.56:** (a) Aus Abb. 5.55 extrahierte Exponenten  $\alpha_R$  und  $\alpha_E$  korrespondierend zu Regime I (ungestörte Rousedynamik) und Regime II (eingezwängte Rousedynamik). Aus  $g_1$  gewonnene Daten sind durch offene Symbole, aus  $g_{1,z}$  erhaltene Exponenten durch gestrichelte Linien dargestellt. (b) Verhältnis der mittleren quadratischen Verschiebung der Kettenenden  $g_{1,e}$  zum MSD der zentralen Segmente  $g_{1,z}$  für verschiedene Kettenlängen  $N$  bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . Die gestrichelt eingezeichnete Linie zeigt den Wert des für Rousedynamik vorhergesagten Maximums an.

ansteigt und für mittlere Zeiten ein Maximum ausbildet, während im Grenzfall große Zeiten, d.h. im Diffusionslimit  $g_{1,e}/g_{1,z} \approx 1$  gilt. Unter der Annahme von Rousedynamik lässt sich für das Maximum bei  $t \leq \tau_R$  der Wert

$$g_{1,e}/g_{1,z} = 2 \quad (5.59)$$

ableiten [183]. Dies lässt sich anschaulich leicht dadurch verstehen, dass ein kettenmittiges Segment an 2 benachbarte Kettenabschnitte gebunden ist, während ein terminales Segment nur an 1 Kettenstück gekoppelt ist. Das Verhältnis  $g_{1,e}/g_{1,z}$  ist in Abb. 5.56 (b) als Funktion der Zeit für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  dargestellt. Die gestrichelt eingezeichnete Linie markiert den Wert des für Rousedynamik vorhergesagten Maximums gemäß Gl. (5.59). Mit Ausnahme der sehr kurzen Ketten zeigt sich für alle  $N$  der erwartete Zeitverlauf durch einen kontinuierlichen Anstieg beginnend bei kleinen Zeiten, bis hin zur Ausbildung eines Maximums und anschließendem Abfall auf  $\approx 1$ . Interessant ist der Maximalwert von  $g_{1,e}/g_{1,z}$  unter Variation der Kettenlänge, so zeigt sich für diesen eine stete Zunahme mit  $N$ , sowie der bei Rousedynamik geforderte Wert von 2 für  $N = 24$ . Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass der Wert des Maximums nicht bei  $g_{1,e}/g_{1,z} = 2$  saturiert, sondern mit zunehmender Kettenlänge weiter ansteigt und schließlich für  $N = 100$  mit  $g_{1,e}/g_{1,z} \approx 3,3$  massiv davon abweicht. Der Anstieg über Werte von 2 lässt sich durch anisotrope Bewegung erklären, so ist für verschlaufte Ketten die Bewegung der Kettenmitte eingeschränkt, während die Kettenenden sich noch frei nach Rouse bewegen können. Durch Analyse von  $g_{1,e}/g_{1,z}$  im Evans-Edwards Modell, wurde als Grenzwert für unendlich lange Ketten der Wert  $g_{1,e}/g_{1,z} \approx 4\sqrt{2}$  abgeleitet [331–333]. Das in Abb. 5.56 (b) dargestellt Verhalten weist somit auf die frühe Ausbildung von Zwangsbedingungen hin und bestätigt damit die in der Diskussion von Abb. 5.55 (b) und Abb. 5.56 (a) getroffene Aussage, dass Verschlaufungseffekte noch vor einer vollständigen Ausbildung des Rouserregimes zum Tragen kommen.

Nachfolgend wird das MSD  $g_3$  des Kettenschwerpunkts betrachtet. Dieses ist in Abb. 5.57 bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  für verschiedene  $N$  als Funktion der Zeit dargestellt. Die theoretischen Vorhersagen für  $g_3(t)$  innerhalb der einzelnen dynamischen Regime kann Tab. 4.1 entnommen werden. Konkret wird für kurze Ketten im Rousemodell  $g_3(t) \propto t^1$  unabhängig von  $t$  vorhergesagt. Für verschlaufte Ketten gilt dieses Verhalten nur bis zur Verschlaufungszeit  $\tau_e$ , ab welcher subdiffusives Verhalten gemäß  $g_3(t) \propto t^{\frac{1}{2}}$  bis zum Verlassen der Röhre und der damit ab der Entkopplungszeit  $\tau_d$  einsetzenden Diffusion zu erwarten ist. Die Analyse der Simulationsdaten zeigt für alle betrachteten Kettenlängen entsprechend  $g_3(t) \propto t^1$  diffusives Verhalten im Langzeitlimit. Weiterhin zeichnet sich mit wachsender Kettenlänge zunehmend ein der Diffusion vorgelagertes subdiffusives Regime ab, welches aufgrund der bei kurzen Ketten schon frühzeitig einsetzenden Diffusion dort nur schwer zu erkennen ist. Für PPO<sub>100</sub> erweist sich das Regime als klar abgetrennt von dem daran direkt anschließenden terminalen Diffusionsprozess und der Verlauf kann zu  $g_3(t) \propto t^{0,81}$  bestimmt werden. Aufgrund der Tatsache, dass das subdiffusive Verhalten bereits auf sehr kleinen Zeitskalen und sowohl für kurze als auch lange Ketten

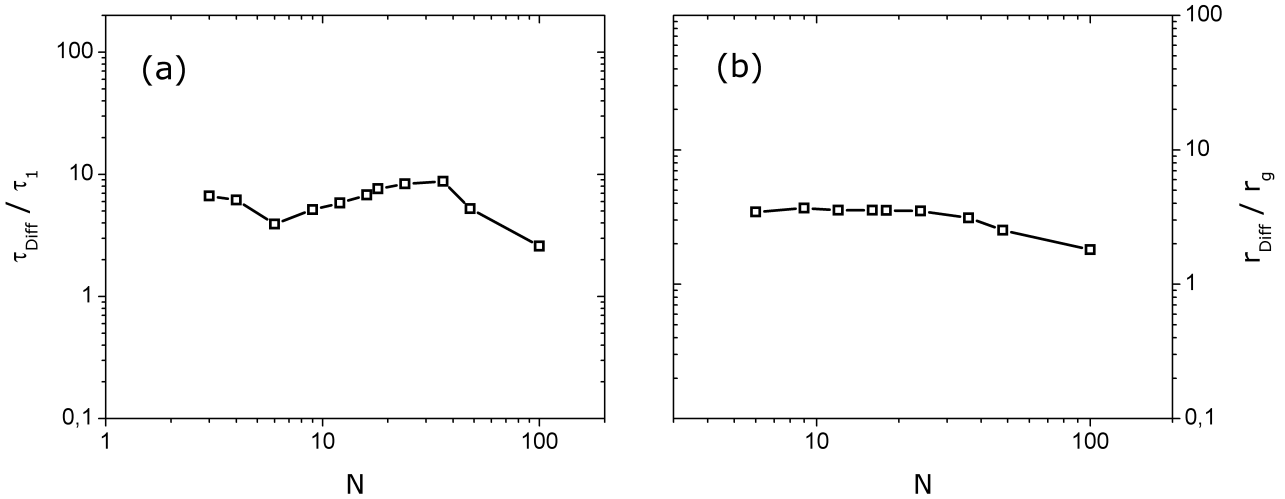


**Abbildung 5.57:** Mittlere quadratische Verschiebung  $g_3(t)$  des Kettenschwerpunkts für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$  als Funktion der Zeit. Die schwarz eingezeichneten Linien stellen an die Daten angepasste Potenzgesetze dar. Nach dem Röhren-Reptationsmodell erwartete Exponenten finden sich Tab. 4.1.

auftritt, wird es mit Rousedynamik identifiziert. Die Diskrepanz zwischen dem gemessenen Exponenten 0,81 und dem theoretischen von 1 ist in Einklang mit Computersimulationen [183, 334–336] und Experimenten [206] aus der Literatur. Das subdiffusive Verhalten wird dabei als Lokalisierungseffekt beschrieben der sich darin äußert, dass die ein Polymer umgebenden Ketten auf selbiges eine rücktreibende Kraft ausüben, welche es an seine ursprüngliche Position drängt. Monte-Carlo Simulationen im Bindungsfluktuationsmodell bei verschiedenen Dichten unterstützen diese Interpretation, so wird im Grenzfall einer isolierten Kette die Rousevorhersage  $g_3(t) \propto t^1$  korrekt reproduziert [334, 337–339].

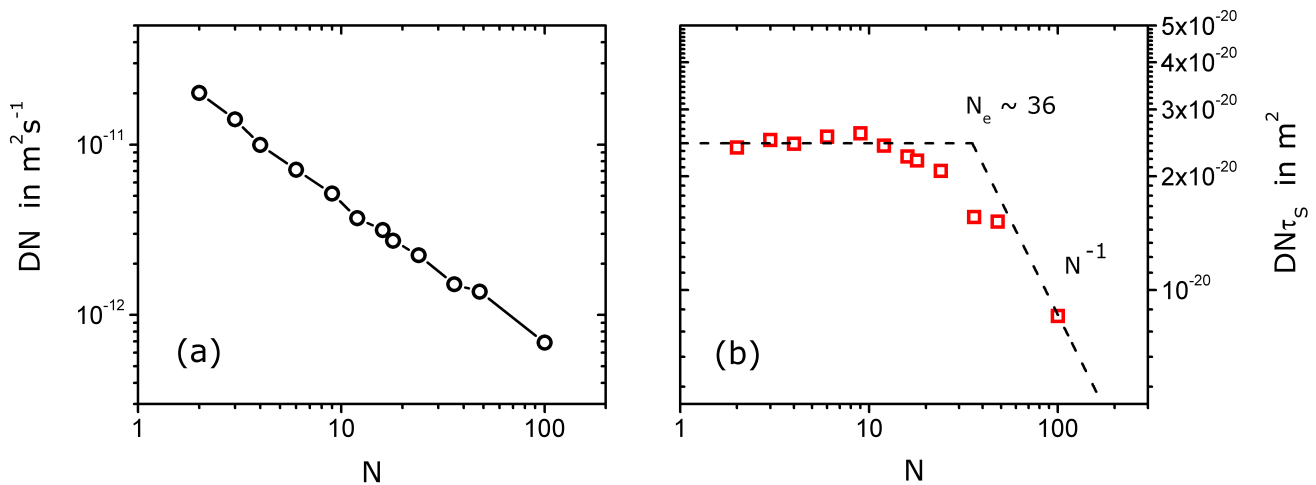
Konsistent mit diesen Betrachtungen erfährt ein Polymer, nachdem es sich um eine Strecke bewegt hat, die circa seinem eigenen Gyrationradius  $r_g$  entspricht, keine Rückwärtskorrelation mehr; ab diesen Längenskalen findet Diffusion statt. Dieser Sachverhalt wird durch die in Abb. 5.58 dargestellten Daten verdeutlicht. In (a) ist das Verhältnis der Zeitkonstant  $\tau_{Diff}$  der Diffusion und der Rousezeit  $\tau_1$  als Funktion der Kettenlänge bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$  veranschaulicht. Dabei ist  $\tau_{Diff}$  definiert als die Zeit, ab der das MSD  $g_3$  linear mit der Zeit  $t$  skaliert. In (b) ist die zur Zeit  $\tau_{Diff}$  korrespondierende Diffusionsstrecke  $r_{Diff}$ , normiert auf den Gyrationradius  $r_g$  dargestellt. Sowohl in (a), als auch in (b) ist ein vom Polymerisationsgrad in guter Näherung unabhängiger Verlauf zu erkennen. Die jeweils in der Größenordnung von 1 liegenden Mittelwerte sind konsistent mit der Literatur [139, 155] und begrenzen den Bereich auf dem der oben beschriebene Lokalisierungseffekt gültig ist sowohl zeitlich als auch räumlich.

Bemerkenswert ist, dass bei Inspektion der Schwerpunktsverschiebung für keine der betrachteten Kettenlängen Anzeichen auf ein weiteres Regime zwischen Rouse und Diffusion zu finden sind, insbesondere zeigt sich das für Reptation vorhergesagte  $g_3(t) \propto t^{\frac{1}{2}}$  Verhalten auch nicht ansatzweise. Dies ist einerseits konsistent mit Beobachtungen von Kreer et al. [183] am Bindungsfluktuationsmodell, wodurch ebenfalls eine weit in den hochmolekularen Bereich verschobene Ausbildung eines Verschlaufungsregimes nahegelegt wird. Gleichzeitig wird durch Vergleich des in Abb. 5.55 diskutierten



**Abbildung 5.58:** (a) Verhältnis der Zeitkonstanten  $\tau_{Diff}$ , ab welcher die Schwerpunktsbewegung diffusiv ist, und der Rousezeit  $\tau_1$ . (b) Verhältnis der zu  $\tau_{Diff}$  korrespondierenden Diffusionsstrecke  $r_{Diff}$  und dem Gyrationradius  $r_g$ .

Verhaltens der Segmentverschiebung aber auch deutlich, dass die Analyse verschiedener MSD jeweils unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Verschlaufungslänge  $N_e$  liefert. Anders ausgedrückt lässt sich konstatieren, dass der allmähliche Übergang von Rouse- zu Reptationsdynamik je nach Art der verwendeten Sonde eine differenzierte Signatur aufweist.



**Abbildung 5.59:** Kettenlängenabhängigkeit der aus  $g_3(t)$  bestimmten Diffusionskonstanten  $D$  bei  $T = 450K$ . Die in (a) gezeigte Skalierung der Diffusionskonstanten mit der Kettenlänge geht auf die im Rousemodell erwartete  $D \propto 1/N$  Abhängigkeit zurück. (b) zeigt mit  $DN\tau_s$  um  $N$ -Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten  $\xi \propto \tau_s T$  korrigierte Diffusionsdaten. Die schwarz eingezeichneten Linien stellen den jeweils für Rouse- und Reptationsdynamik vorhergesagten Verlauf dar, s. Gl. (4.87) und (4.112).

Im Weiteren wird der Diffusionskoeffizient  $D$  des Kettenschwerpunkts betrachtet. Dieser lässt sich durch Anpassen des Potenzgesetzes

$$g_3(t) = 6D \cdot t^1 \quad (5.60)$$

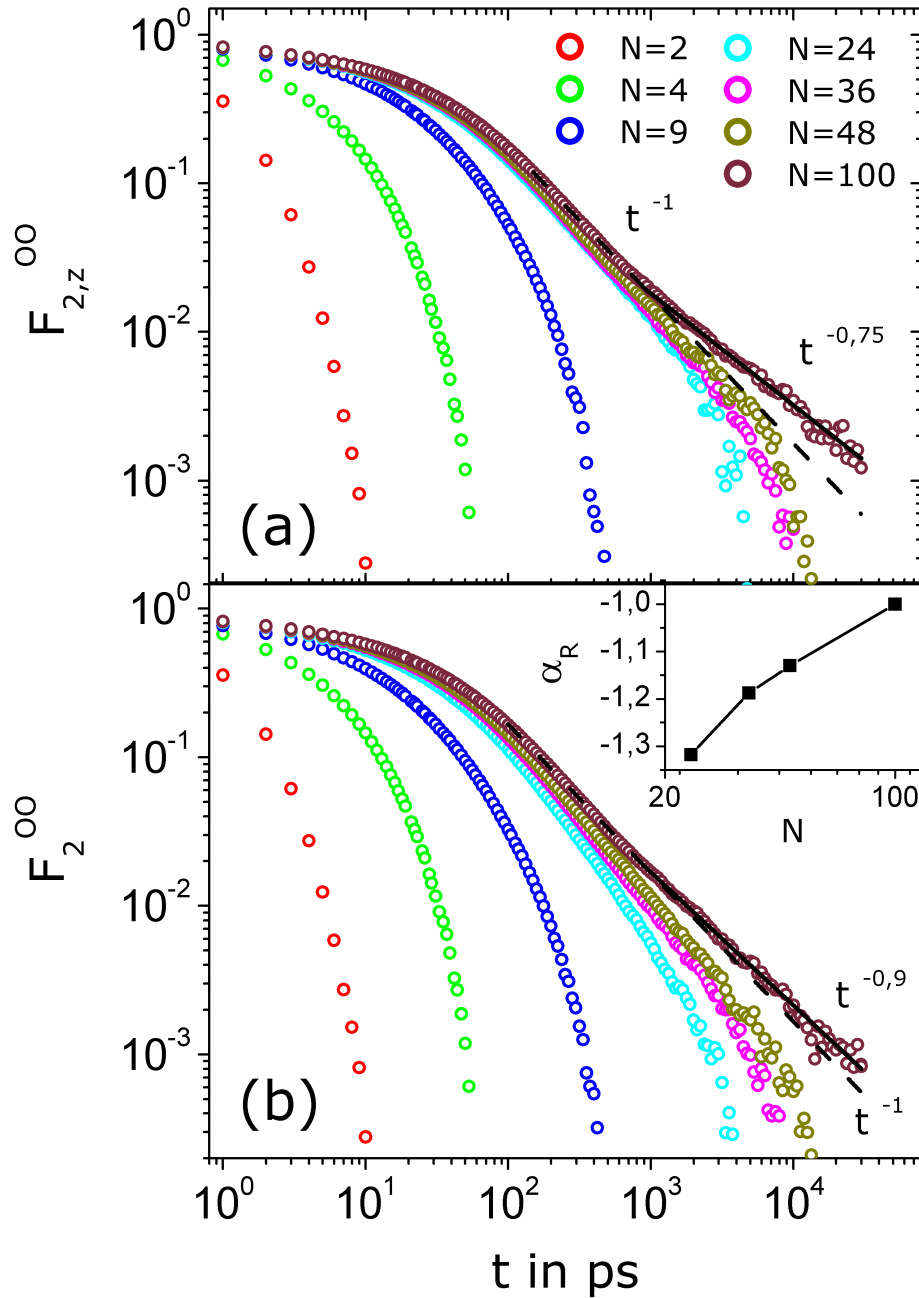
an die terminale Schwerpunktsbewegung entsprechend Abb. 5.57 aus dem y-Achsenabschnitt bestimmen. Die auf diese Weise bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  direkt bestimmten Daten sind in Abb. 5.59 (a) als Funktion der Kettenlänge dargestellt. Dabei wurde durch Multiplikation des Diffusionskoeffizienten mit der Kettenlänge der gemäß Gl. (4.87) für das Rousemodell erwarteten  $D \propto 1/N$  Abhängigkeit Rechnung getragen. Für diese in der Literatur häufig verwendete Darstellung wird

im Fall von Rousedynamik ein von  $N$  unabhängiger Verlauf, sowie im Fall von Reptationsdynamik ein mit  $N^{-1}$  skalierender Abfall erwartet. Die Daten weisen einen kontinuierlichen Abfall mit wachsendem  $N$  auf, welcher bereits bei kleinen Molekülen einsetzt und sich über den kompletten Bereich der beobachteten Kettenlängen erstreckt. Dies impliziert eine für alle  $N$  gegebene Abweichung des beobachteten Diffusionsverhaltens gegenüber dem zumindest für kleine  $N$  nach dem Rousemodell erwarteten Verhalten. Dieses scheinbare Paradoxon ist der in Abb. 5.53 diskutierten Kettenlängenabhängigkeit des Reibungskoeffizienten  $\xi \propto \tau_s T$  geschuldet. Durch Korrektur dieser apparenten  $N$ -Abhängigkeit zeigt sich in Abb. 5.59 (b) für  $DN\tau_s$  ein zweigeteilter Verlauf. Im niedermolekularen Bereich sind die Daten unabhängig von der Kettenlänge, während sie für große  $N$  zunehmend abfallen. Die nach dem Rouse- und Reptationsmodell erwarteten Verläufe sind durch schwarze Linien entsprechend Gl. (4.87) und (4.112) eingezeichnet. Aus der Lage des Schnittpunkts der beiden Potenzgesetze lässt sich die Verschlaufungslänge zu  $N_e \approx 36$  abschätzen. Dies stellt jedoch nur eine untere Grenze für  $N_e$  dar, da das asymptotische  $\propto N^{-1}$  Verhalten für die betrachteten Kettenlängen noch nicht erreicht wurde.

Neben dem bisher analysierten MSD sowie den daraus abgeleiteten Größen, welche Translationsbewegungen widerspiegeln, liefert das Röhren-Reptationsmodell auch Aussagen über die Rotationsbewegungen in Polymeren, beispielsweise durch Vorhersagen zur Orientierungsautokorrelationsfunktion (OCF) der Kettensegmente. Diese lässt sich beispielsweise entsprechend des zweiten Legendre-Polynoms gemäß Gl. (5.3) beschreiben, wobei der hierfür zugrunde gelegte Einheitsvektor entlang der Verbindung Sauerstoff-Sauerstoff läuft, s. Abb. 5.1. Um den Einfluss der Kettenenden zu untersuchen, wurden bei der Berechnung der OCF in  $F_{2,z}^{OO}$  nur kettenmittige Rückgratvektoren herangezogen, während für  $F_2^{OO}$  positionsunabhängig über alle gemittelt wurde. In Abb. 5.60 sind  $F_{2,z}^{OO}$  und  $F_2^{OO}$  für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  als Funktion der Zeit dargestellt. In beiden Fällen zeigt sich für kurze Ketten keinerlei polymertypisches Verhalten, dieses bildet sich erst mit zunehmender Kettenlänge aus und äußert sich schließlich durch Ausbildung charakteristischer Regime für PPO<sub>100</sub>. An diese Regime angepasste Potenzgesetze  $F_2(t) \propto t^\alpha$  sind in schwarz dargestellt, gestrichelt für Regime I, durchgezogen für Regime II. Für  $F_{2,z}^{OO}$  zeigt sich hierbei, dass ab  $N = 24$  ein unter  $N$  invariantes Regime  $\propto t^{-1}$  existiert, welches entsprechend Tab. 4.1 freie Rousedynamik widerspiegelt. Erste Anzeichen von Verschlaufungseffekten zeigen sich lediglich für  $N = 100$  in einem der freien Rousedynamik nachgelagerten Regime  $\propto t^{-0,75}$ . Der Exponent  $\alpha_e = -0,75$  weicht hierbei deutlich von dem für Regime II mit  $-0,25$  vorhergesagten Wert ab. Es wird davon ausgegangen, dass  $\alpha_e$  für längere Ketten dem theoretischen Wert näher kommt und der für PPO<sub>100</sub> gefundene nur den Beginn sich langsam etablierender topologischer Einschränkungen darstellt. Es gilt hierbei festzuhalten, dass sich in der OCF  $F_{2,z}^{OO}$  mit PPO<sub>100</sub> erst sehr viel später Ansätze für eingezwängte Rousedynamik zeigen, als im MSD  $g_{1,z}$  mit PPO<sub>24</sub>. Die positionsgemittelte OCF  $F_2^{OO}$  in Abb. 5.60 (b) zeigt gegenüber  $F_{2,z}^{OO}$  folgende wesentlichen Unterschiede: Zum einen ist der Exponent in Regime I, dessen Kettenlängenabhängigkeit in der in (b) eingefügten Grafik veranschaulicht ist, erst für  $N = 100$  identisch  $-1$ . Zum anderen weist das sich ebenfalls erst für PPO<sub>100</sub> ausbildende zweite Potenzgesetz einen Exponenten von  $\alpha_e = -0,9$  auf, welcher sich nur marginal von  $\alpha_R = -1$  unterscheidet. Diese Effekte lassen sich auf die bereits im Rahmen des Vergleichs von  $g_{1,z}$  und  $g_1$  sowie die durch Inspektion von  $g_{1,e}/g_1$  getroffenen Schlüsse zurückführen, welche gezeigt haben, dass Endgruppeneffekte zu einem verschmierten und damit breiteren Übergang von Rouse- zu Reptationsdynamik führen. Es sei an dieser Stelle allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich die in Experimenten [190–193] gefundene über einen weiten Kettenlängenbereich erstreckende Ausbildung der Reptationsdynamik nicht darauf allein reduzieren lässt.

Zur weiteren Analyse der positionsabhängigen Dynamik sowie insbesondere des Einflusses terminaler Segmente auf die Kettenbewegung, wird nachfolgend die Persistenz der Orientierung von Rückgratvektoren betrachtet, gegeben durch  $Y(t, n)$ , s. Gl. (4.114). Die im Rahmen des Röhren-Reptationsmodell abgeleiteten Vorhersagen im Fall von Rouse- bzw. Reptationsdynamik sind durch Gl. (4.115) - (4.117) angegeben. In Abb. 5.61 ist  $Y(t, n)$  für  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  dargestellt. Hierbei repräsentiert (a) den Zeitverlauf von  $Y_m(t, n)$  für verschiedene Positionen  $n$  am Beispiel  $N = 24$ . Der Index  $m$  spiegelt die Definition des Bindungsvektors  $\vec{b}_n(t) = \vec{b}_n^{OO}(t)$  als Vektor zwischen 2 benachbarten Monomeren wider und bezieht sich auf die in Kap. 5.1.3.2 getroffene Definition. Es zeigt sich in (a) für  $Y_m(t, n)$  ein kontinuierlicher Korrelationsabfall von 1 auf 0, welcher für terminale Bindungsvektoren schneller und in einer deutlich gestreckteren Form verläuft, als für kettenmittige. Um die Positionsabhängigkeit expliziter darzustellen, ist in Abb. 5.61 (b)  $Y_m(t, n)$  für feste Zeiten  $t$  als Funktion von  $n$  zusammen mit der theoretischen Vorhersage nach Gl. (4.115) mit  $\tau = \tau_R$  veranschaulicht. Theorie und Simulation stimmen gut überein, so zeigt sich in beiden Fällen eine kontinuierliche Zunahme in  $Y_m(t, n)$  mit zunehmender Entfernung zu den Kettenenden. Dieses Verhalten lässt sich durch die erhöhte Mobilität der Kettenenden erklären, welche bereits in Kap. 5.1.1.2 im Rahmen der Positionsabhängigkeit der segmentellen Relaxation diskutiert wurde. Aufgrund der hochbeweglichen Endgruppen verlieren terminale Bindungsvektoren rasch ihre Orientierung, die Dekorrelation schreitet dabei beginnend von den Kettenenden zum Zentrum der Kette voran. Die Orientierung zentraler Bindungsvektoren erweist sich aufgrund dessen als sehr persistent, so zeigt sich beispielsweise für  $t = \tau_R$ , d.h. auf einer Zeitskala, auf der die Kette in der Regel als relaxiert betrachtet wird, für die Orientierung der Kettenmitte  $Y_m(t, m) \approx 0,5$ .

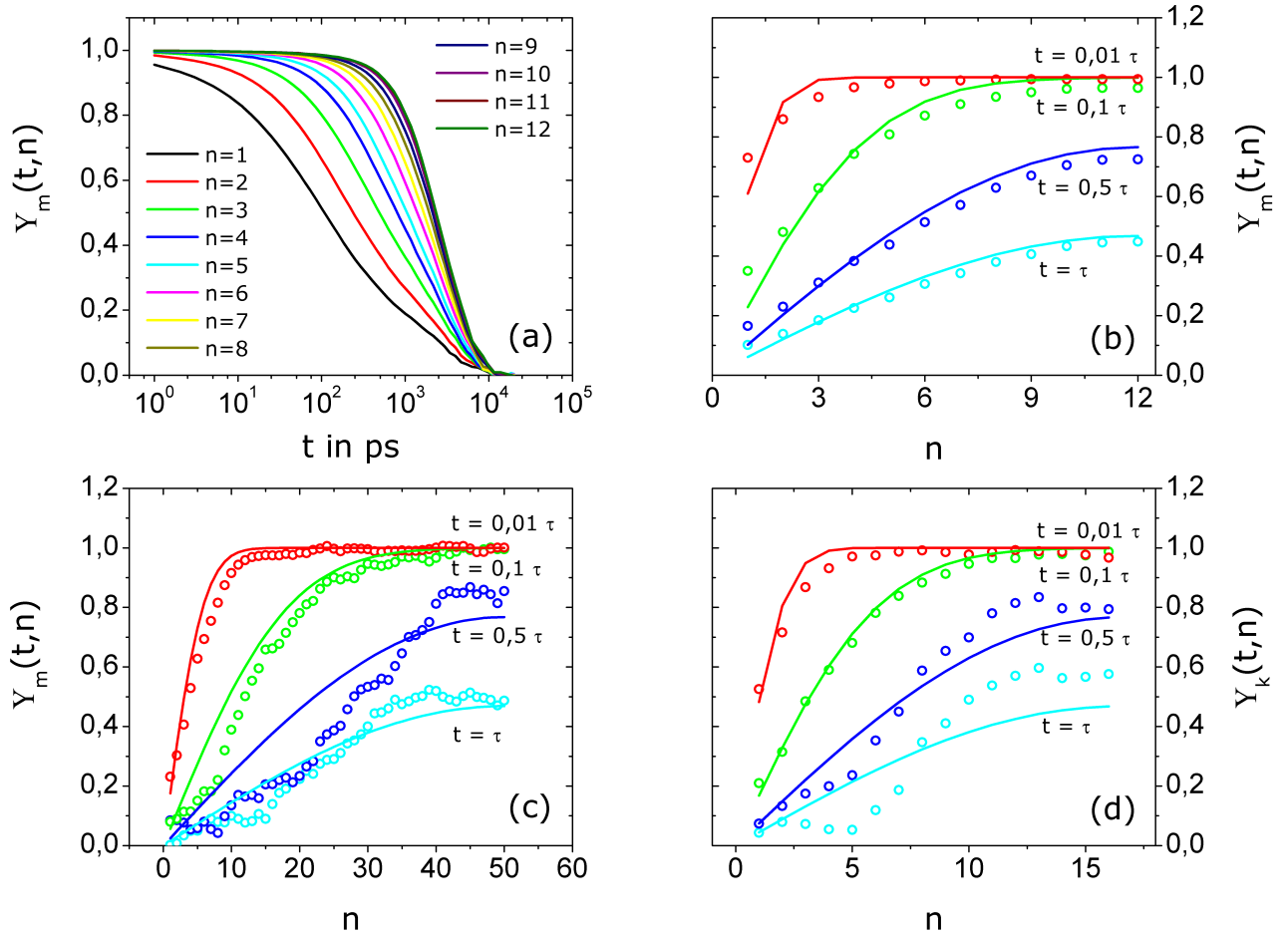




**Abbildung 5.60:** Orientierungsautokorrelationsfunktion (OCF) entsprechend dem zweiten Legendre-Polynom nach Gl. (5.3) für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . **(a)** OCF  $F_{2,z}^{OO}$  der zentralen Rückgratvektoren. **(b)** OCF  $F_2^{OO}$  gemittelt über alle Rückgratvektoren einer Kette. Die jeweils an PPO<sub>100</sub> angepassten Potenzgesetze sind als schwarze Linien dargestellt, gestrichelt für Regime I, durchgezogen für Regime II. Die in **(b)** eingefügte Grafik stellt den Exponenten  $\alpha_R$  des an  $F_2^{OO}$  in Regime I angepassten Potenzgesetzes als Funktion der Kettenlänge dar.

Die ausgeprägte Positionsabhängigkeit der Korrelationsfunktion  $Y_m(t, n)$  zeigt sich bereits für kurze d.h. unverschlaufte Ketten und lässt sich unter Annahme von Rousedynamik durch Gl. (4.115) bzw. Gl. (4.116) angeben. Für verschlaufte Ketten, welche sich anisotrop d.h. durch Reptation bewegen ändert sich die funktionale Gestalt von  $Y_m(t, n)$  nicht, lediglich die relevante Zeitkonstante,  $\tau = \tau_d$ . Um dies zu prüfen ist in Abb. 5.61 (c)  $Y_m(t, n)$  für  $N = 100$  inklusive der durch Gl. (4.117) gegebenen Vorhersage dargestellt. Die Simulationsdaten weisen deutliche Abweichungen vom vorhergesagten Verlauf auf. Es ist eine besonders ausgeprägte Speicherung der Orientierung für zentrale Bindungsvektoren zu





**Abbildung 5.61:** Wahrscheinlichkeit  $Y(t, n)$ , dass die durch den Bindungsvektor  $\vec{b}_n(t=0)$  vorgegebene Orientierung zur Zeit  $t$  noch in der Kette vorhanden ist, s. Gl. (4.114). In allen Fällen gilt  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . (a)  $Y_m(t, n)$  als Funktion der Zeit  $t$  für verschiedene Positionen  $n$ , bei  $N = 24$ . Der Index  $m$  kennzeichnet, den Bindungsvektor  $\vec{b}_n^{00}(t=0)$  zwischen 2 Monomeren. (b)  $Y_m(t, n)$  als Funktion der Position  $n$  für verschiedene Zeiten  $t$ , bei  $N = 24$ . (c) Analog zu (b) mit  $N = 100$ . (d) Analog zu (c), wobei jeweils  $C_\infty = 3$  Wiederholungseinheiten zu einem Kuhn-Segment zusammengefasst wurden, gekennzeichnet durch den Index  $k$ . Die in (b)-(d) eingezeichneten Kurven entsprechen den Vorhersagen des Röhren-Reptationmodells mit  $\tau = \tau_R$  für  $N = 24$  und  $\tau = \tau_d$  für  $N = 100$ .

erkennen, welche von der Theorie unterschätzt wird und für kurze Ketten nicht beobachtet wurde. Dies ist konsistent mit Beobachtungen zu Simulationen im Bindungsfluktuationsmodell [183]. So lässt sich schließen, dass die extrem langlebigen Korrelationen die Ausbildung von Region II in Abb. 5.60 hervorrufen. Dies offenbart sich insbesondere durch simultanes, d.h. zeitgleiches Auftreten beider Phänomene im Bereich langer Ketten. Weiterhin ist die außerordentlich hohe Persistenz zentraler Bindungen ersichtlich in dem Verhältnis  $g_{1,e}/g_{1,z}$  zwischen der mittleren quadratischen Verschiebung der Kettenenden  $g_{1,e}$  zu dem MSD der Kettenmitte  $g_{1,z}$ . So weicht in Abb. 5.56 für  $N = 100$  das Verhältnis  $g_{1,e}/g_{1,z}$  von der Vorhersage für Rousedynamik Gl. (5.59) für  $t \gtrsim \tau_e \approx 1\text{ns}$  aufgrund der sich dann ausbildenden langlebigen Korrelationen ab.

Um zu überprüfen, inwieweit die für lange Ketten beobachtete Persistenz zentraler Segmente invariant unter der Wahl der Bindungsvektoren ist, wird die Kettenstruktur vergrößert, konkret werden jeweils  $C_\infty = 3$  Wiederholungseinheiten zu einem Massenpunkt zusammengefasst und der Bindungsvektor nun als Differenzvektor zwischen 2 benachbarten Massenpunkten aufgefasst. Die so erhaltenen Daten  $Y_k(t, n)$  sind in Abb. 5.61 (d) für  $N = 100 \rightarrow N_R = 33$  dargestellt. Hierbei kennzeichnet der Index  $k$  die Subsummation von 3 Wiederholungseinheiten, innerhalb eines Kuhn-Segments. Die vergrößerten Daten  $Y_k(t, n)$  zeigen ein zu  $Y_m(t, n)$  analoges Verhalten, wodurch die dafür getroffene Schlüsse bestätigt werden und die Existenz langlebiger Korrelationen im Kettenzentrum, welche die theoretische Vorhersage übersteigen als generischer Effekt langer Ketten verifiziert wird.

## Diskussion:

Innerhalb dieses Kapitels wurde die mittlere quadratische Verschiebung (MSD) der Kettensegmente sowie die Orientierungsautokorrelation (OCF) der Rückgratvektoren analysiert und mit den theoretischen Vorhersagen des Röhren-Reptationsmodells verglichen. Bei der Auswertung des MSD zeigt sich mit zunehmender Kettenlänge neben reiner Glasdynamik (Regime 0) die Ausbildung von ungestörter Rousedynamik (Regime I) sowie im Bereich langer Ketten erste Anzeichen für Reptationsdynamik im Rahmen von eingezwängter Rousedynamik (Regime II), s. Abb. 5.55. Die freie Rousedynamik in Regime I, welche sich durch ein Potenzgesetz  $\propto t^{0,5}$  auszeichnet wird dabei jedoch selbst für  $\text{PPO}_{100}$  nicht vollständig erreicht. So zeigt sich durch kettenlängenabhängige Auftragung von  $\alpha_R$  nach einem deutlichen Abfall des Exponenten im Bereich kurzer Ketten ein Satturieren um  $\alpha_R \approx 0,63$ . Die Diskrepanz zwischen dem beobachtetem Exponenten  $\alpha_R = 0,63$  und dem theoretisch vorhergesagten  $\alpha_R = 0,5$  ist konsistent mit Literaturdaten [330] und wird auf den vermuteten Einfluß von Glasdynamik zurückgeführt [3]. Die Ausbildung des Plateaus erfolgt bei einer Kettenlänge von  $N \approx 30$ , ab welcher sich auch erste Anzeichen für Verschlaufungen und die damit einhergehende Ausbildung eines weiteren Potenzgesetzes (Regime II) zeigen. Aufgrund dessen darf die Vermutung geäußert werden, dass der im Rousemodell unter der Annahme unendlich langer Ketten abgeleitete Wert  $\alpha_R = 0,5$  auch deshalb nicht angenommen wird, da sich bereits relativ früh bei  $N \approx 30$  Verschlaufungen beginnen auszubilden, welche ein weiteres subdiffusives Regime hervorrufen und die vollständige Ausbildung von reiner und ungestörter Rousedynamik verhindern.

Der Exponent  $\alpha_E$  welcher Regime II charakterisiert, beginnt sich ab  $N \approx 30$  zu etablieren und fällt mit zunehmender Kettenlänge langsam ab, wodurch ein breiter Übergangsbereich von Rouse- zu Reptationsdynamik angezeigt wird. Mit  $N \leq 100$  sind die betrachteten Kettenlängen zu gering um Aussagen über das Grenzwertverhalten von  $\alpha_E(N)$  zu treffen. Jedoch lässt sich zeigen, dass die apparente Breite des in der Literatur als *Protracted Crossover to Reptation Dynamics* [3, 190–193] diskutierten Übergangs zwischen Regime I und II zumindest teilweise das Resultat einer Mittelung über alle Kettensegmente ist. So zeigt sich durch Vernachlässigung der Kettenenden im MSD  $g_{1,z}$  und in der OCF  $F_{2,z}^{OO}$  das Regime II früher und deutlicher als in den korrespondierenden über alle Segmente gemittelten Observablen  $g_1$  und  $F_2^{OO}$ , s. Abb. 5.55 und 5.60. Dies ist auf die hohe Mobilität der Kettenenden zurückzuführen, wodurch selbige von topologischen Zwangsbedingungen in wesentlich geringerem Maße beeinflusst werden als zentrale Segmente. Somit werden durch Mittelung über alle Segmente die Übergänge zwischen den Regimen ausgewaschen, so dass diese sich langsamer voneinander separieren und erst bei größeren  $N$  als voneinander getrennte dynamische Bereiche wahrgenommen werden können. Die Mobilitätsunterschiede intramolekular verschieden lokalisierter Segmente zeigen sich eindrucksvoll beim Vergleich der Verschiebungen  $g_{1,e}$  und  $g_{1,z}$  von Kettenende und Kettenzentrum in Abb. 5.56 (b). So weist  $g_{1,e}/g_{1,z}$  ab  $N \approx 30$ , mit Ausbildung der ersten Anzeichen von Regime II in MSD und OCF, einen zunehmend über die Rousevorhersage von  $g_{1,e}/g_{1,z} = 2$  hinausgehenden Wert auf, konsistent mit der Vorhersage  $g_{1,e}/g_{1,z} = 4\sqrt{2}$  im Fall reiner Reptationsdynamik. Die unterschiedliche Dynamik terminaler gegenüber zentraler Segmente zeigt sich auch in  $Y(t, n)$  durch das Auftreten persistenter Strukturen in der Kettenmitte, s. Abb. 5.61. So erweist sich die Wahrscheinlichkeit  $Y(t, n)$ , dass die durch einen Bindungsvektor an der Position  $n$  vorgegebene Orientierung zur Zeit  $t$  noch in der Kette vorhanden ist, für kettenmittige Positionen in langen Ketten als signifikant größer als vorhergesagt. Es ist davon auszugehen, dass diese langlebigen Bereiche durch anisotrope Bewegung aufgrund topologischer Einschränkungen entstehen und somit die Ursache für das in Regime II beobachtete Verhalten von MSD und OCF darstellen [183].

Während sich in den bisher diskutierten Größen Anzeichen auf Verschlaufungseffekt erkennen lassen, traten selbige bei der Analyse der Schwerpunktsbewegung  $g_3(t)$  in Abb. 5.57 nicht zutage. Konkret zeigen sich anstatt der theoretisch erwarteten 3 Regime mit  $g_3(t) \propto t^1$ ,  $\propto t^{0,5}$  und  $\propto t^1$  entsprechend Rouse-, Reptations-, und Diffusionsdynamik nur vielmehr 2 verschiedene Regime mit  $g_3(t) \propto t^{0,8}$  bzw.  $\propto t^1$ . Das bereits für kurze  $t$  beobachtbare subdiffusive Verhalten  $\propto t^{0,8}$  weicht dabei von der Vorhersage für Rousedynamik ab und lässt sich als Lokalisierungseffekt verstehen der sich darin äußert, dass die ein Polymer umgebenden Ketten auf selbiges eine rücktreibende Kraft ausüben, welche es an seine ursprüngliche Position drängt [183, 334–339]. Diese Art der Rückwärtskorrelation wird erst durch das Einsetzen von Diffusion gebrochen. Hinweise auf ein für lange Ketten der Diffusion vorgelagertes drittes Regime wurden nicht gefunden. Dies ist konsistent mit Beobachtungen von Kreer et al. [183] am Bindungsfluktuationsmodell, wodurch eine weit in den hochmolekularen Bereich verschobene Ausbildung des Verschlaufungsregimes nahegelegt wird.

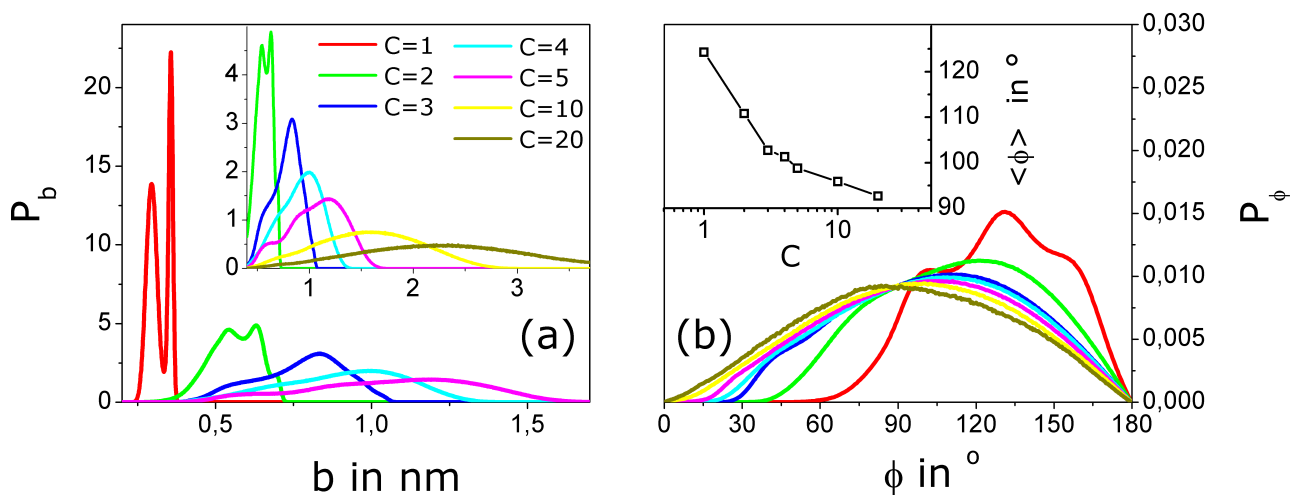
Theoretisch ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten unter der Annahme von Rousedynamik  $D \propto N^{-1}$ , sowie im Fall von Reptationsdynamik  $D \propto N^{-2}$ . Um diesen Übergang geschickt zu veranschaulichen und die Kettenlängenabhängigkeit des Reibungskoeffizienten zu berücksichtigen, ist es sinnvoll  $DN\tau_s$  als Observable zu wählen. Das Einsetzen von Verschlaufungen und eine damit einhergehende Änderung des Diffusionsmechanismus äußert sich in Abb. 5.59 (b) durch einen ab  $N \approx 36$  beginnenden Abfall in  $DN\tau_s$ . Dieser Abfall beschleunigt sich mit wachsender Kettenlänge und nähert

sich der theoretischen Vorhersage für Reptationsdynamik  $DN\tau_S \propto N^{-1}$  asymptotisch an, wobei die betrachteten Kettenlängen zu kurz sind um den theoretisch vorhergesagten Grenzwert zu beobachten.

Es zeigt sich, dass der Übergang von Rouse- zu Reptationsdynamik einen breiten Kettenlängenbereich abdeckt und abhängig von der gewählten Observablen bei unterschiedlichen  $N$  einsetzt sowie verschieden rasch vollzogen wird. So bilden sich in den lokalen Größen  $g_{1,z}$  und  $F_{2,z}$  früh klare Anzeichen von Regime II aus, während diese in den globalen Observablen  $g_3$  sowie  $\tau_R$  (s. Kap. 5.1.3.3) komplett fehlen.

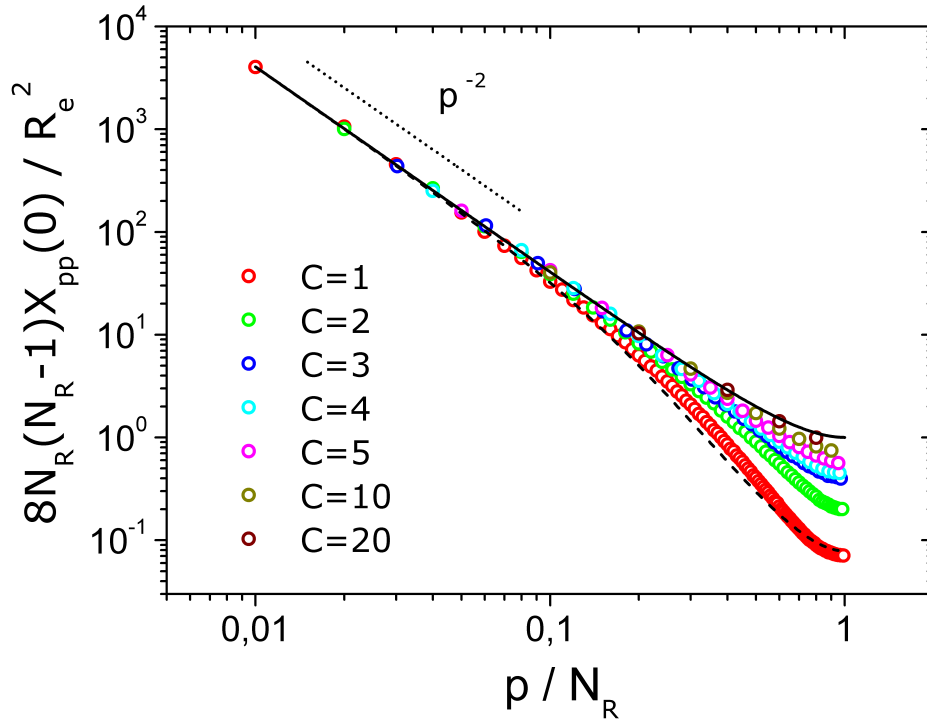
### 5.1.3.5 Stabilität der Abbildungsvorschrift des Rousemodells

Ein wesentlicher Punkt in der Anwendung des Rousemodells auf eine reale Polymerkette besteht in der Definition der Abbildungsvorschrift, welche den Abstraktionsprozess von einer detailreichen Kette auf eine Menge von miteinander verbundenen Massepunkten beschreibt. Konkret reduziert sich dies auf die Wahl der Wiederholungseinheiten welche in einem Massepunkt zusammengefasst werden. Für gewöhnlich werden Strukturen von der Größenordnung eines Kuhn-Segmentes zu jeweils einem Massepunkt vereint. Im Rahmen dieses Kapitels wird dargestellt, wie sich eine Variation der Abbildungsvorschrift auswirkt. Hierzu wird die Anzahl  $C$  der Wiederholungseinheiten, welche innerhalb eines Massenkompunktes subsummiert werden, variiert.



**Abbildung 5.62:** (a) Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_b$  der Bindungslänge  $b$  zwischen 2 Massepunkten für  $N = 100$ ,  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . Es wurden jeweils  $C$  Wiederholungseinheiten zu einem Massepunkt zusammengefasst. Die eingefügte Grafik zeigt die Daten in einer vergrößerten Ansicht. (b) Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_\phi$  des Bindungswinkels  $\phi$  zwischen 2 benachbarten Rückgratvektoren für verschiedene Abbildungsvorschriften  $C$ . Die eingefügte Grafik stellt den mittleren Bindungswinkel  $\langle \phi \rangle$  als Funktion der Größe  $C$  der Massenkompunkte dar.

Zunächst werden die Struktur beschreibende Größen aus Kap. 5.1.3.1 betrachtet. In Abb. 5.62 (a) ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_b$  der Bindungslänge  $b$  zwischen 2 Massepunkten für  $N = 100$ ,  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  bei verschiedenen Abbildungsvorschriften  $C$  dargestellt. Für kleine  $C$  sind deutlich multimodale Verteilungen zu erkennen, welche für  $C = 1$  bereits im Rahmen von Abb. 5.40 diskutiert und auf Diederwinkelverteilungen zurückgeführt wurden. Es zeigt sich, dass diese Abweichung der Bindungslängenverteilung nur langsam unter Erhöhung von  $C$  abklingt und sich erst bei  $C \approx 20$  eine symmetrisch um den Mittelwert verteilte Bindungslänge ausbildet. So ist insbesondere für  $C = C_\infty = 3$  keine monomodale Bindungslängenverteilung gegeben. In Abb. 5.62 (b) ist die Verteilung  $P_\phi$  des Bindungswinkels  $\phi$  zwischen 2 benachbarten Rückgratvektoren dargestellt. Analog zu den Beobachtungen in  $P_b$  zeigen sich auch in  $P_\phi$  im Bereich kleiner  $C$  deutliche Merkmale einer multimodalen Verteilung, welche nur langsam mit steigendem  $C$  abnehmen. Um zu prüfen inwieweit die Annahme einer frei verbundenen Kette erfüllt wird, ist in der eingefügten Grafik der mittlere Bindungswinkel  $\langle \phi \rangle$  als Funktion der Abbildungsvorschrift  $C$  dargestellt. Es zeigt sich, dass  $\langle \phi \rangle$  zwar mit steigendem  $C$  streng monoton fällt, die Forderung  $\langle \phi \rangle = 90^\circ$  einer frei verbundenen Kette jedoch nur asymptotisch erreicht wird. Die Ursache für dieses langsame Konvergenzverhalten lässt sich durch Inspektion von  $P_\phi$  im Bereich kleiner  $\phi$  erkennen. Während sich für kleine  $C$  die geringe Wahrscheinlichkeit für kleine Bindungswinkel durch Persistenzeffekte hervorgerufen wird, so gründet sich diese im Fall große  $C$  auch zunehmend auf das Volumenausschlussprinzip.

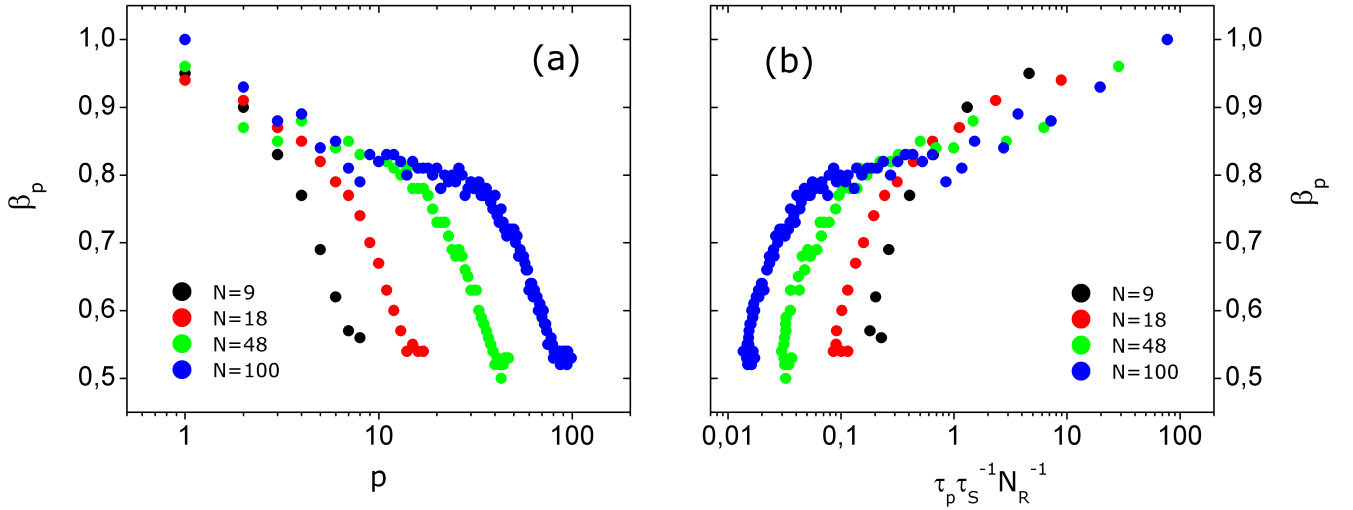


**Abbildung 5.63:** Statistische Autokorrelation  $X_{pp}(t = 0)$  der Rousemoden bei  $N = 100$  verschiedene Abbildungsvorschriften. Es wurden jeweils  $C$  Wiederholungseinheiten zu einem Massepunkt zusammengefasst. Die durchgezogene Linie stellt die Vorhersage einer frei verbundenen Kette, die gestrichelte Linie die einer frei rotierenden Kette dar, s. Gl. (5.49) und Gl. (5.50). Die gepunktete Linie zeigt  $p^{-2}$  Verhalten an.

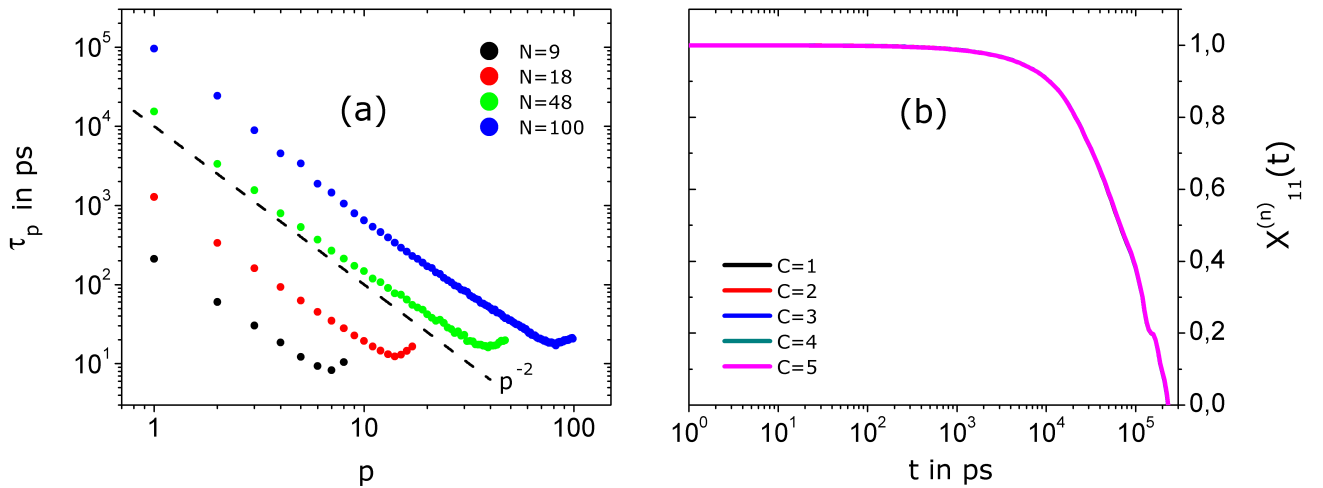
Diese Überlegungen verdeutlichen die Güte der bei der Ableitung des Rousemodells getroffenen Annahmen einer klar definierten Bindungslänge, d.h. monomodale Verteilung, sowie einer frei verbundenen Kette, d.h.  $\langle \phi \rangle = 90^\circ$ . Nachfolgend werden die wesentlichen Observablen des Rousemodells unter Variation der Größe  $C$  der Massenpunkte betrachtet. Hierzu ist in Abb. 5.63 die statische Autokorrelation  $X_{pp}(t = 0)$  der Rousemoden bei  $N = 100$  dargestellt, der charakteristische Verlauf ist in Kap. 5.1.3.2, Abb. 5.43 diskutiert. Während für kleine  $C$  signifikante Abweichungen vom erwarteten Verhalten einer frei verbundenen Kette (schwarz durchgezogene Linie) zu erkennen sind, zeigt sich mit Zunahme von  $C$  die asymptotische Annahme dieses Verlaufs. Die beobachteten Abweichungen im Fall kleiner  $C$  lassen sich durch die Inkorporation von Persistenzeffekten im Rahmen einer frei rotierenden Kette (schwarz gestrichelte Kurve) hinreichend berücksichtigen. Dieser Sachverhalt ist konsistent mit dem in Abb. 5.62 beobachteten Verlauf der Bindungslänge und des Bindungswinkels unter Variation von  $C$ . Somit lässt sich konstatieren, dass Abweichungen in den zeitunabhängigen Observablen des Rousemodells vollständig auf die Struktur beschreibenden Größen  $P_b$  und  $P_\phi$  abgebildet werden können.

Nachfolgend wird der Einfluss von  $C$  auf die in Kap. 5.1.3.3 bereits für  $C = 3$  diskutierten dynamischen Größen betrachtet. Der den Relaxationsverlauf beschreibende Streckungsparameter  $\beta_p$  ist in Abb. 5.64 (a) für verschiedene Kettenlängen als Funktion der Modenordnung  $p$  bei  $T = 450\text{K}$ ,  $p = 1\text{bar}$  dargestellt. Hierbei wurde  $C = 1$  gewählt. Es zeigt sich für alle Kettenlängen eine gesteigerte Nicht-Exponentialität mit zunehmender Modenordnung. Der Abfall von  $\beta_p$  scheint dabei einem zweistufigen Prozess zu unterliegen, so zeigt sich insbesondere für lange Ketten eine Änderung der Steigung für große  $p$ . Dieser zweite Abfall setzt ein für  $p > N_R/C_\infty$ , d.h. für Moden welche die Relaxation von Strukturen unterhalb der Kuhn Länge beschreiben. Abb. 5.64 zeigt den Streckungsparameter  $\beta_p$  als Funktion der in Kap. 5.1.3.3 eingeführten Skalierungsgröße  $\tau_p \tau_S^{-1} N_R^{-1}$ . Eine einheitliche Beschreibung von  $\beta_p$  in Form einer Masterkurve ähnlich zu Gl. (5.53) ist nicht möglich, da insbesondere die Zweistufigkeit des Zerfalls von  $\beta_p$  dies verhindert. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich für  $C > C_\infty$  ein qualitativ zu Abb. 5.48 identischer Verlauf ergibt.

Im Fall der Zeitkonstanten  $\tau_p$  treten Abweichungen zu dem für  $C = C_\infty$  nachgewiesenen Verhalten  $\propto p^{-2}$  nur für niedrige  $C$  auf. Zur Veranschaulichung dieser Abweichungen ist  $\tau_p$  in Abb. 5.65 (a) für verschiedene Kettenlängen bei



**Abbildung 5.64:** (a) Streckungsparameter  $\beta_p$  als Funktion der Modenordnung  $p$  für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . (b) Streckungsparameter  $\beta_p$  für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  als Funktion der dimensionslosen Skalierungsgröße  $\tau_p \tau_S^{-1} N_R^{-1}$ . In beiden Fällen wurde jede Wiederholungseinheit mit einem Massenpunkt identifiziert, d.h.  $C = 1$ .



**Abbildung 5.65:** (a) Zeitkonstante  $\tau_p$  als Funktion der Modenordnung  $p$  für verschiedene Kettenlängen bei  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$ . Es wurde jede Wiederholungseinheit auf einen Massepunkt abgebildet, d.h.  $C = 1$ . Die eingezeichnete Linien zeigt den Verlauf eines Potenzgesetzes  $\propto p^{-2}$ . (b) Normierte Autokorrelationsfunktion  $X_{pp}^{(n)}(t)$  für  $N = 100$ ,  $T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  unter Variation der Abbildungsvorschrift. Es wurden jeweils  $C$  Wiederholungseinheiten zu einem Massepunkt zusammengefasst.

$T = 450K$ ,  $p = 1\text{bar}$  als Funktion der Modenordnung  $p$  für den Fall  $C = 1$  dargestellt. Es zeigt sich, dass die theoretisch in Gl. (4.80) abgeleitete Skalierung mit  $p^{-2}$  nur im Bereich kleiner  $p$ , d.h. für Moden welche, die Dynamik großer Strukturen beschreiben erfüllt ist. Zum Vergleich ist hierzu gestrichelt ein Potenzgesetz  $\propto p^{-2}$  eingezeichnet. Für die Relaxation kleiner Strukturen finden sich im Bereich großer Moden, d.h.  $p > N_R/C_\infty$ , zunehmend längere Relaxationszeiten als vorhergesagt. Im Bereich der höchsten Moden zeigt sich schließlich sogar ein von  $p$  nahezu unabhängiger Verlauf der Zeitkonstanten  $\tau_p$ . Diese Überschätzung der Relaxationsstärke auf lokalen Längenskalen lässt sich zum einen durch die dort noch relevanten Persistenzeffekte erklären, welche eine isotrope Bewegung verhindern und damit die Möglichkeit zur Dekorrelation des Systems vermindern. Zum anderen beschreiben für  $C < C_\infty$  im Fall großer  $p$  die Zeitkonstanten  $\tau_p$  Prozesse auf der Zeitskala der Strukturrelaxation, auf welcher das System noch dynamisch heterogen ist, d.h. es existieren schnelle und langsame Regionen. Dieses in der Literatur sogenannte *heterogenen Szenario* führt im Zuge der Ensemblemittelung zu einem nicht-exponentiellen Relaxationsverhalten der die Dynamik beschreibenden Observablen. Die Existenz und Analyse dieser unterschiedlich mobilen Bereiche, sowie die Kopplung selbiger an typische Observablen wird in Kap. 5.1.2 ausführlich diskutiert. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass die dynamischen Heterogenitäten

---

im hier betrachteten Fall im Wesentlichen nur auf lokalen Längenskalen und im Zeitbereich der Strukturrelaxation existieren. Dies ist insbesondere konsistent mit dem in Abb. 5.64 beobachteten zweiten Abfall von  $\beta_p$  für große  $p$ , d.h. lokale Relaxationsprozesse. Eine Diskriminierung des Einflusses von strukturellen Merkmalen in Form von Persistenzeffekten bzw. Volumenausschlussprinzip und dynamischen Eigenschaften aufgrund transienter Heterogenitäten ist mit Hilfe der vorliegenden Daten nicht möglich.

Um zu untersuchen, inwieweit sich eine Variation der Abbildungsvorschrift auf das im Rahmen von Abb. 5.50 und 5.52 für  $C = C_\infty$  untersuchte Skalierungsverhalten der Rousezeit mit der Kettenlänge auswirkt, ist in Abb. 5.65 (b) die normierte Autokorrelationsfunktion der Mode  $p = 1$  für verschiedene  $C$  dargestellt. Es sind keine Unterschiede im Kurvenverlauf unter Variation der Größe der Massenpunkte erkennbar, insbesondere ist infolgedessen die Rousezeit und damit das Verhalten  $\propto N_R^2$  unabhängig von  $C$ . Dies ist konsistent mit dem zuvor diskutierten und in Abb. 5.49 sowie 5.65 (a) gezeigten Verlauf der Zeitkonstanten  $\tau_p$ . Das globale Relaxationsverhalten der Polymerketten ist zeitlich von der Strukturrelaxation und räumlich von Persistenzeffekten abgetrennt, wodurch  $\beta_1 \approx 1$  und  $\tau_1 \neq \tau_1(C)$  folgt.

---

## 5.2 Porensysteme

---

Das Verhalten einfacher und komplexer Flüssigkeiten in beschränkten Geometrien ist von enormer Bedeutung in einer Vielzahl wissenschaftlicher Gebiete. Intrazelluläre Prozesse, Dynamik von Hydratwasser und mechanische Eigenschaften polymerer Nanokomposite sind Beispiele für die Vielseitigkeit und Anwendungsfülle des Themenkomplexes, welcher sich vom Bereiche der Biologie über die Geologie bis zu den Materialwissenschaften erstreckt. Im Rahmen der in dieser Dissertation behandelten Thematik werden polymere Systeme variabler Kettenlänge in Schlitzporen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Grundfrage [237–239, 241], die es zu beantworten gilt ist: *“Wie ändern sich Dynamik und Struktur einer Schmelze im Confinement und auf welche Einflussgrößen kann dies zurückgeführt werden?”* Die präsentierten Studien knüpfen an Arbeiten von Vogel [241] und Borodin et al. [267] an und stellen eine umfangreiche Erweiterung selbiger dar. So wird zunächst durch die Verwendung amorpher Silicawände der Realitätsgrad erhöht. Gleiches gilt für die Hydroxylierung der Oberfläche, welche die Tatsache widerspiegelt, dass Siliziumatome an der Grenzfläche Silanolgruppen binden. Um zu untersuchen, inwieweit sich die Mobilität dieser Silanolgruppen auf das Verhalten der eingeschlossenen Schmelze auswirkt, werden 2 verschiedene Simulationsmethoden verwendet. So werden einerseits alle Atome der Wand eingefroren, andererseits alle mit Ausnahme der Silanolgruppen (s. Kap. 3.2.2). Grund für die Wahl der amorphen Silicaporen sind die in vielen experimentellen Arbeiten häufig genutzten peroidischen mesoporösen Silicasysteme (PMS), wie beispielsweise MCM-41 und SBA-15 [251, 340–344]. Abweichend von der dort vorliegenden zylindrischen Porengeometrie wurden in dieser Arbeit Schlitzporen verwendet. Neben technischen Gründen ist die dadurch gegebene bessere Vergleichbarkeit zu vorangegangenen Arbeiten [241, 262–267, 345–350] gewährleistet.

Aufbauend auf den Silica-PPO Kompositen wird durch gezielte Zugabe von Wasser die Auswirkung des selbigen auf das Verhalten der Schmelze studiert. Im Vordergrund steht hierbei die Frage, inwieweit  $H_2O$  in verunreinigten Proben die Wechselwirkung zwischen Wand und Schmelze beeinflusst und somit als mögliche Fehlerquelle innerhalb experimenteller Studien zu berücksichtigen ist. So ist beispielsweise denkbar, dass Wasser als eine Art Schmiermittel fungiert und zu einer Beschleunigung der langsamen Polymerdynamik innerhalb der Randschicht führt.

Wie bereits im Theorieteil (s. Kap. 4.3) dargelegt, gibt es gewichtige Argumente dafür, dass die im Confinement beobachteten Veränderungen gegenüber dem reinen Bulkverhalten durch Oberflächeneffekte dominiert sind. Für diese Sichtweise spricht vor allem das von McKenna und Richert propagierte Pfeildiagramm (*arrow chart*) [239, 240], dass die beobachtete Verschiebung der Glassübergangstemperatur  $T_g$  in verschiedenen Confinementsystemen visualisiert und keinen eindeutigen Trend aufweist. So scheint die experimentell bestimmte Verschiebung von  $T_g$  kein generisches Phänomen geometrischer Einschränkung und der damit fest vorgegebenen Längenskala zu sein, sondern vielmehr der unweigerlich damit verbundenen Wechselwirkung der Schmelze mit der Wand geschuldet zu sein. Um den Einfluss der Oberflächenwechselwirkung gezielt zu untersuchen, werden neben dem bereits diskutierten Silica auch Wände aus starrem PPO verwendet (s. Kap. 3.2.2.3). Diese innerhalb experimenteller Studien nicht zugänglichen System erlauben die geometrische Einschränkung einer Polymerschmelze mit Hilfe einer dazu chemisch neutralen Wand, sodass ein homogenes einkomponentiges System vorliegt. In Folge dessen sind die Wechselwirkungen Polymer-Wand und Polymer-Polymer gleich groß, somit ist es möglich eindeutig den reinen Effekt einer starren Wand zu untersuchen.



---

Im Fokus der Betrachtung stehen sowohl strukturelle als auch dynamische Observablen. Nachfolgend wird in Kap. 5.2.1 zunächst die Struktur der untersuchten Systeme inspiziert. Hierzu wird die Dichte senkrecht und parallel zur Wand temperaturabhängig analysiert und mit Literaturdaten [241, 262–266] verglichen. Weiterhin wird der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Dichteprofil studiert und das aus der Literatur bekannte oszillative Verhalten der Dichte als Funktion des Abstandes zur Wand diskutiert. Letzteres bildet die Basis für die Definition sogenannter *Schichten* (*layer*), deren Ausdehnung als systemspezifisches Längenmaß angesehen werden kann. Die mittlere Dichte in diesen Schichten wird schließlich dazu verwendet, um der von Vogel [241] aufgeworfenen Frage nachzugehen, ob die beobachtete Schichtabhängigkeit verschiedener dynamischer Observablen im wesentlichen durch einen Dichteeffekt erklärbar ist oder aber ob hierfür vornehmlich die Wand-Polymer Wechselwirkung verantwortlich ist.

Kapitel 5.2.2 ist dem Studium der segmentellen Dynamik gewidmet. Hierzu werden zunächst molekulare Bewegungsmechanismen der Translation und Rotation von Polymersegmenten mit Hilfe entsprechender Korrelationsfunktionen temperatur- und schichtaufgelöst untersucht. Konzentriert wird sich dabei zunächst auf die Extraktion korrespondierender Korrelationszeiten, um die Zeitskala der Bewegung zu quantifizieren. Eine Inspektion der Zeitkonstanten als Funktion der Temperatur und des Abstandes zur Wand gewährt Einsicht in den Relaxationsmechanismus abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des zugrundegelegten Confinements. Integraler Bestandteil des Kapitels ist die Verknüpfung der in Kap. 5.2.1 studierten Dichte mit dem Verhalten dynamischer Observablen.

In Kapitel 5.2.3 wird die Strukturrelaxation hinsichtlich dynamischer Heterogenitäten untersucht. Ausgangspunkt ist dabei der schichtabhängig evaluierte Streckungsparameter  $\beta$  der im vorangegangenen Kapitel diskutierten nicht-exponentiellen Korrelationsfunktionen. Des Weiteren werden dem Vorgehen von Kap. 5.1.2 folgend, die van Hove Korrelationsfunktion  $G_s$ , welche die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchenverschiebung beschreibt, sowie deren Abweichung von einer Normalverteilung betrachtet. Letztere wird durch den Nicht-Gaussizitätsparameter (NGP)  $\alpha_2$  gemessen.

---

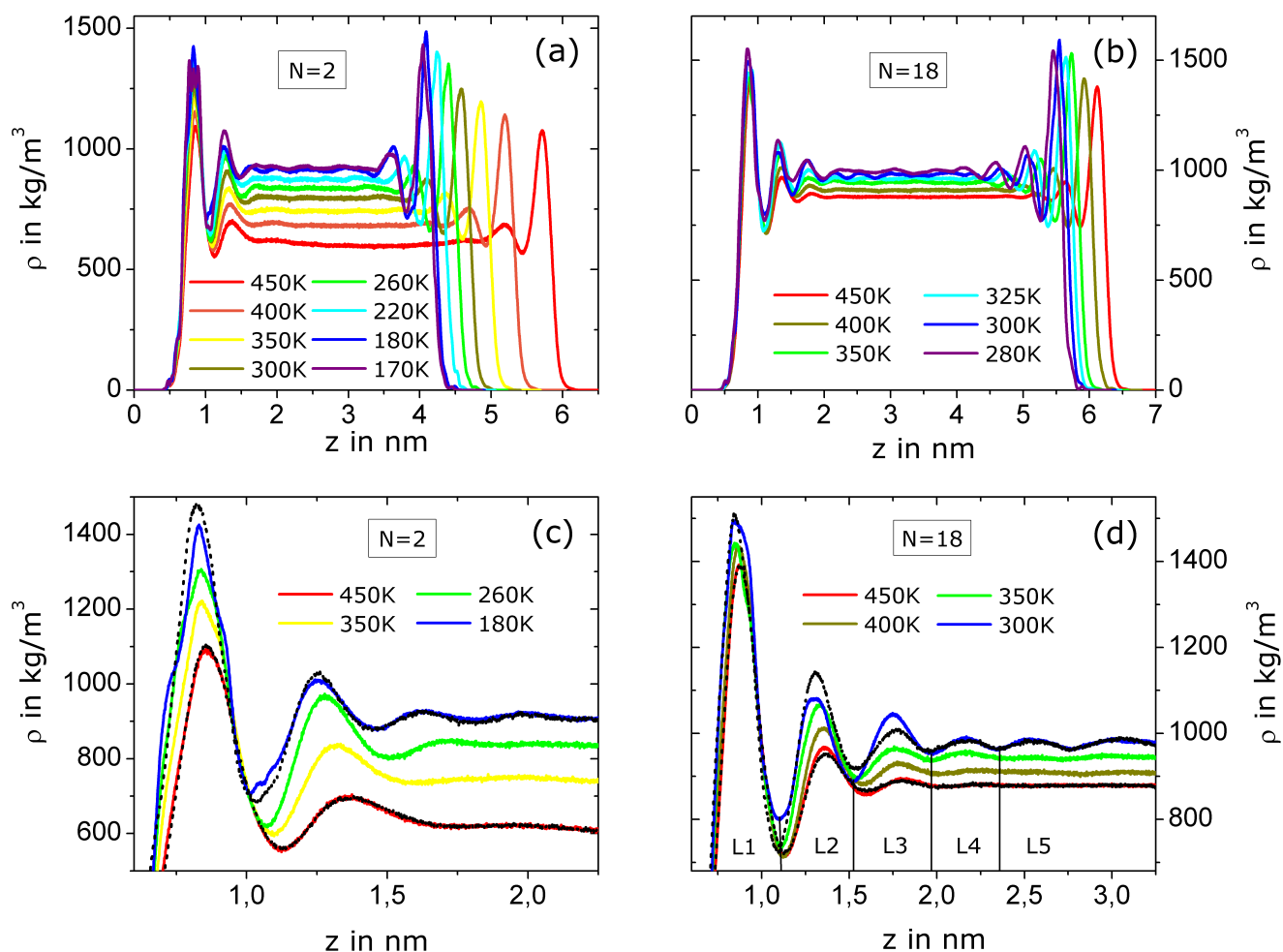
## 5.2.1 Struktur

---

Um das Verhalten von Polymerschmelzen in den verwendeten Schlitzporen zu untersuchen, werden in diesem Kapitel zunächst strukturelle Größen inspiziert. Dabei wird sich auf die (Massen-)Dichte als maßgebende Observable der Struktur konzentriert. Die daraus gezogenen Erkenntnisse finden Eingang in die Analyse dynamischer Größen in den nachfolgenden Kapiteln. So wird insbesondere der Frage nachgegangen werden, inwieweit die Dynamik durch Dichteeffekte oder Wechselwirkung mit der Oberfläche beeinflusst wird.

Begonnen wird mit der Inspektion der in Kap. 3.2.2.1 beschriebenen System von PPO in Silica-Confinement, welche nachfolgend mit *Silica* abgekürzt werden. Das Dichteprofil der Polymerschmelze ist in Abb. 5.66 (a) bzw. (b) für PPO<sub>2</sub> bzw. PPO<sub>18</sub> als Funktion des Abstandes zur Wand für verschiedene Temperaturen  $T$  dargestellt. Die Freiheitsgrade der Wandatome wurden dabei vollständig eingefroren (*freeze*). Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass die deutlich sichtbare Verkleinerung des Porenvolumens daraus resultiert, dass die Größe der Pore für jede Temperatur so gewählt wurde, dass die darin enthaltene Schmelze näherungsweise die selbe Dichte besitzt, wie im Bulk bei einem Druck von  $p = 1\text{ bar}$ . Unabhängig von der Kettenlänge ist in (a) und (b) ein für beide Systeme qualitativ ähnliches Verhalten zu erkennen, welches sich dadurch auszeichnet, dass Nahe der Wand die Dichte der Polymerschmelze oszilliert. Dieses Verhalten ist konsistent mit bekannten Beobachtungen aus der Literatur [241, 262–266] und lässt sich als *Schichtbildung* (*layering*) auffassen, d.h. in unmittelbarer Nähe zur Wand lagert sich das Polymer in Lagen parallel an selbige an. Durch eingehendere Betrachtung der Dichteprofile in Abb. 5.66 (c) bzw. (d) ist ersichtlich, dass mit abnehmender Temperatur sowohl die Stärke als auch die Reichweite der Oszillationen zunimmt. So finden sich im Hochtemperaturbereich nur 2 bis 3 klare Maxima, während im Tieftemperaturbereich bis zu 6 eindeutig voneinander separierte Maxima identifizierbar sind. Die durch die Oberfläche induzierte Struktur zerfällt bei hohen  $T$  somit schneller mit wachsendem Abstand zur Wand, als dies bei tiefen Temperaturen der Fall ist. Um den Einfluss einer teilweisen Mobilität des Confinements zu studieren, sind in Abb. 5.66 (c) bzw. (d) für die höchste und niedrigste Temperatur die korrespondierenden Dichteprofile bei starrer Silicawand mit mobilen Silanolgruppen (*posre*) jeweils schwarz eingezeichnet. Die entsprechenden Kurven zeigen ein qualitativ identisches Verhalten zur vollständig festgehaltenen Wand. So sind lediglich bei tiefen Temperaturen in unmittelbarer Wandnähe glattere Kurvenverläufe zu beobachten, welche darauf schließen lassen, dass die zuvor für die Schichtbildung innerhalb der Polymerschmelze sterisch ungünstig orientierten Silanolgruppen nun günstigere Orientierungen annehmen.



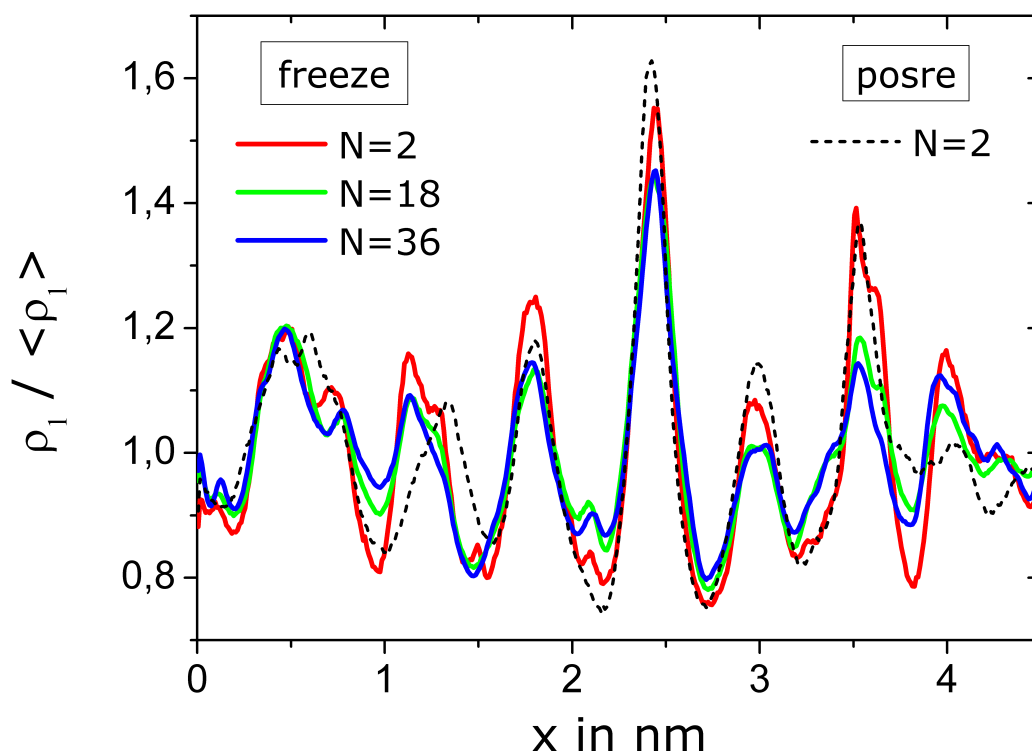


**Abbildung 5.66:** Dichteprofil der Polymerschmelze für verschiedene Temperaturen als Funktion des Abstandes zur Porenwand. Es wurden alle Atome der nicht eingezeichneten Silicawand festgehalten (freeze). In (a) und (c) sind Daten für  $\text{PPO}_2$ , in (b) und (d) für  $\text{PPO}_{18}$  dargestellt. Vergleichsdaten bei mobilen Silanolgruppen (posre) sind in (c) und (d) schwarz gepunktet für die jeweils höchste und niedrigste Temperatur eingezeichnet. Die Unterteilung der Polymerschmelze in einzelne Schichten ist in (d) exemplarisch für 300K veranschaulicht.

Zum weiteren Studium der Struktur werden die durch das oszillatorische Verhalten der Dichte implizierten Lagen abgeleitet. Diese werden definiert, als der  $z$ -Bereich zwischen 2 benachbarten Minima in  $\rho(z)$  und durchnummeriert von L1 bis L5. Hierbei beschreibt L1 die an die Wand angrenzende Lage und L5 die Lage in der Mitte der Pore. Die Einteilung der Pore ist in Abb. 5.66 (d) exemplarisch veranschaulicht. Die so vorgenommene Unterteilung in die einzelnen Layer ist symmetrisch um L5, d.h. sie beginnt (links) bei kleinen  $z$  mit einer Lage L1 und endet (rechts) bei großen  $z$  wieder mit einer Lage L1. Sofern nicht explizit anders erwähnt, wird stets über beide Seiten gemittelt.

In Abb. 5.66 zeigte sich ein für verschiedene Kettenlängen qualitativ identisches Verhalten der Dichte als Funktion des Abstandes zur Wand. Um den Einfluss der Kettenlänge  $N$  tiefergehend zu studieren, wird die Dichte  $\rho(x)$  parallel zur Wand innerhalb verschiedener Schichten betrachtet<sup>19</sup>. Die gewählte Schicht ist nachfolgend als Index vermerkt, so bezeichnet beispielsweise  $\rho_1$  die Dichte innerhalb der Randschicht. Der auf die mittlere Dichte in L1 normierte Verlauf ist in Abb. 5.67 beispielhaft für  $T = 450\text{K}$  dargestellt. Es ist ein für alle  $N$  um den Mittelwert von 1 schwankender Verlauf der normierten Dichte zu erkennen. Das unregelmäßige und damit insbesondere nicht periodische Dichteprofil ist das Ergebnis der amorphen Silicastruktur des Confinements, wodurch eine nicht perfekt glatte Wand vorgegeben wird.

<sup>19</sup> Für das Dichteprofil  $\rho(y)$ , welches ebenfalls parallel zur Wand verläuft, ergeben sich zu  $\rho(x)$  qualitativ identische Ergebnisse.

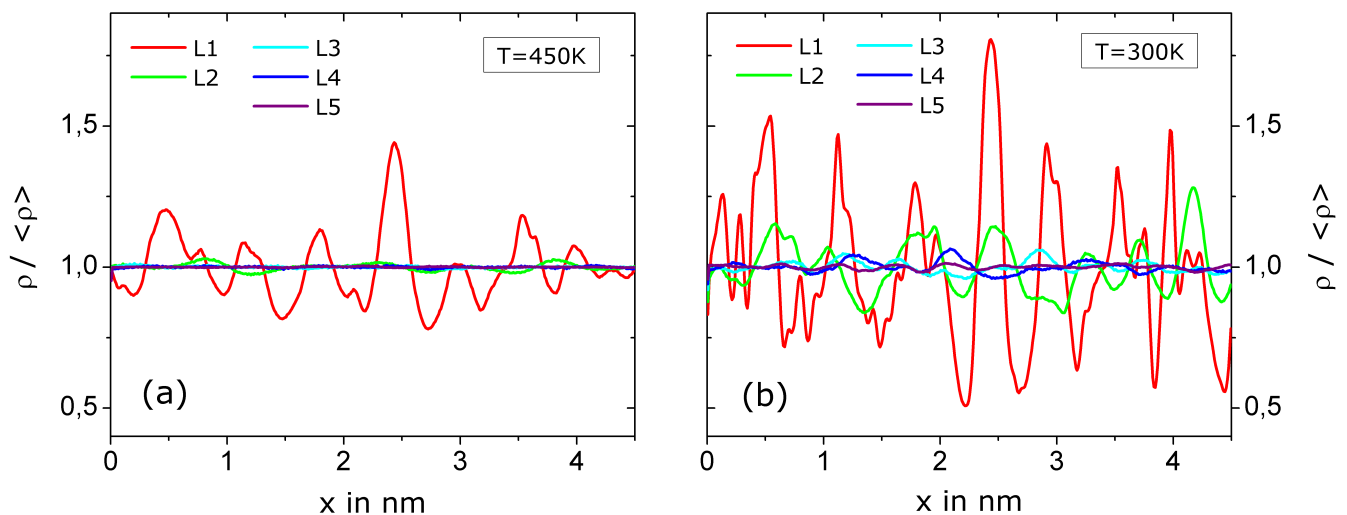


**Abbildung 5.67:** Dichteprofil der Polymerschmelze parallel zur Silicawand innerhalb der Randschicht. Gezeigt ist die auf die mittlere Dichte in L1 normierte Dichte bei 450K. Farblich dargestellt sind verschiedene Kettenlängen bei vollständig starrer Wand (freeze) und schwarz gepunktet PPO<sub>2</sub> bei mobilen Silanolgruppen (posre).

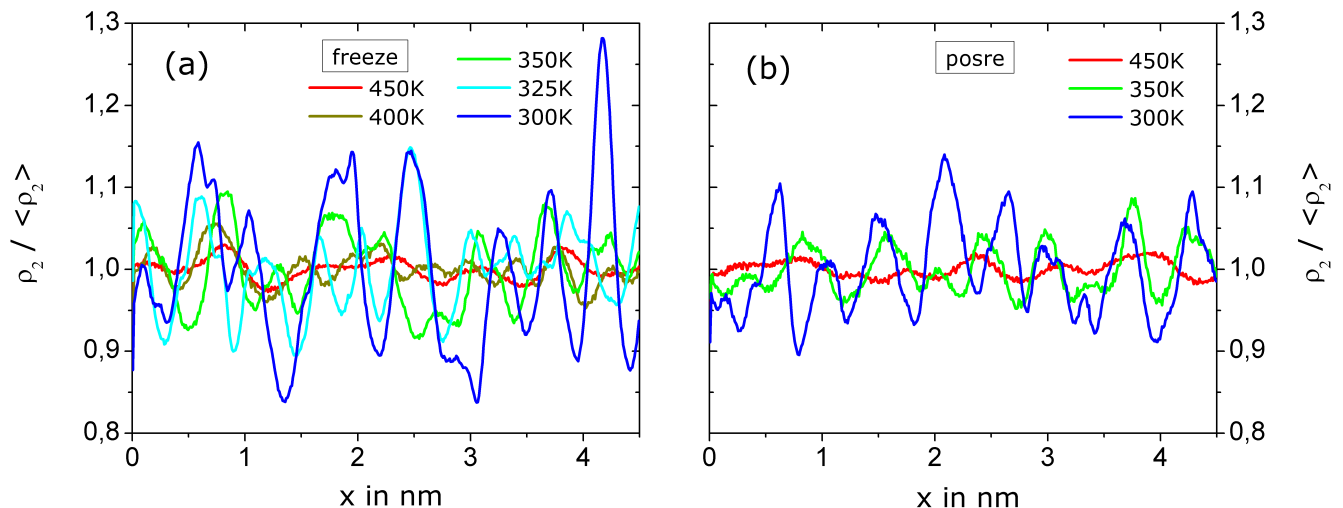
Der beobachtete Verlauf ist komplementär zu der für kristalline Confinements gefundenen regelmäßigen Struktur [241]. Aufgrund der endlichen Ausdehnung der Pore in y-Richtung von 4,5nm, mitteln sich durch die Rauigkeit der Wand induzierte Dichtefluktuationen nicht vollständig heraus. Die Unebenheiten der Silicamatrix werden durch die Polymerschmelze ausgefüllt, wobei lange Ketten aufgrund der Konnektivität gegenüber kurzen Ketten sterisch gehindert sind. So finden sich für kurze Ketten stärker und schärfer ausgeprägte Extrema innerhalb des Dichteprofiles, da diese sich optimaler in die vorgegebenen Unebenheiten einpassen können. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich vermuten, dass innerhalb einer homologen Reihe kleine Moleküle — aufgrund des Wegfalls sterischer Restriktionen — eine stärkere Bindung an die Wand aufweisen. Diese Hypothese wird in nachfolgendem Kapitel überprüft. Der Vergleich einer vollständig starren Wand (freeze), mit einer Pore mit mobilen Silanolgruppen (posre), ergibt einen qualitativ identischen Verlauf der Dichte. Folglich sind die beobachteten Effekte im Hochtemperaturbereich weitestgehend unbeeinflusst von der Orientierung der Hydroxylgruppen.

Um die Reichweite der durch die Rauigkeit der Oberfläche und parallel zu ihr verlaufenden Dichtefluktuationen als Funktion des Abstandes zur Wand zu studieren, sind in Abb. 5.68 entsprechende Dichteprofile für verschiedene Lagen exemplarisch für PPO<sub>18</sub> (freeze) dargestellt. In (a) sind Daten für  $T = 450\text{K}$ , in (b) für  $T = 300\text{K}$  veranschaulicht. Es ist klar ersichtlich, dass im Hochtemperaturbereich die Reichweite der durch die Wand aufgeprägten Fluktuationen gering ist und im Wesentlichen außerhalb von L1 vernachlässigt werden kann. Im Tieftemperaturbereich ist ein deutlich vergrößerter Einflussbereich der Oberflächenbeschaffenheit zu erkennen. So zeigen sich für  $T = 300\text{K}$  auch in L2 massive Abweichungen von einer Gleichverteilung, selbst in L3 und L4 sind Dichtefluktuationen zu erkennen. Diese Beobachtungen, welche einen Anstieg der Reichweite oberflächeninduzierter Effekte nahelegen, sind konsistent mit den im Rahmen von Abb. 5.66 diskutierten Daten.

Der Einfluss partieller Mobilität wird in Abb. 5.69 durch Vergleich vollständig starrer Poren (freeze) mit teilmobilen Poren (posre) studiert. Dargestellt ist das normierte Dichteprofil parallel zur Wand in L2 für verschiedene Temperaturen. Wie bereits durch Analyse der in Abb. 5.66 und Abb. 5.68 veranschaulichten Daten, zeigen sich mit abnehmender Temperatur zunehmend ausgeprägtere Fluktuationen. Durch Vergleich der vollständig starren Wand in Abb. 5.69 (a) mit der teilweise mobilen Wand in Abb. 5.69 (b), wird offensichtlich, dass letztere einen deutlich geringeren Anstieg



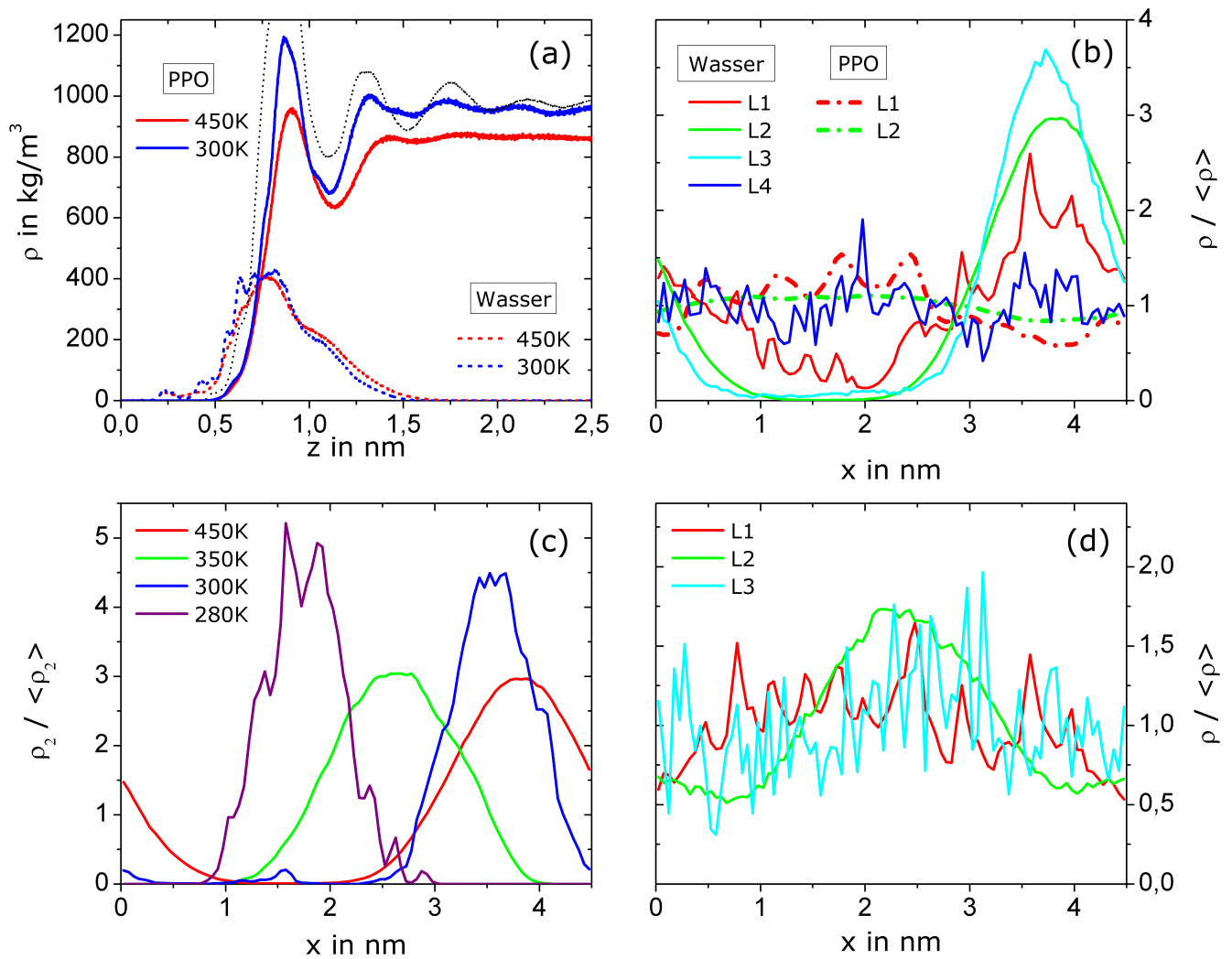
**Abbildung 5.68:** Normierte Dichte der Polymerschmelze parallel zur Silicawand für verschiedenen Lagen. **(a):** 450K, **(b):** 300K. Die Kettenlänge beträgt in beiden Fällen  $N = 18$ , weiterhin ist die Silicamatrix vollständig starr (freeze).



**Abbildung 5.69:** Normierte Dichte der Polymerschmelze parallel zur Silicawand innerhalb von L2 für verschiedene Temperaturen. **(a):** Silicawand vollständig starr (freeze). **(b):** Silicawand enthält mobile Hydroxylgruppen (posre). Die Kettenlänge beträgt in beiden Fällen  $N = 18$ .

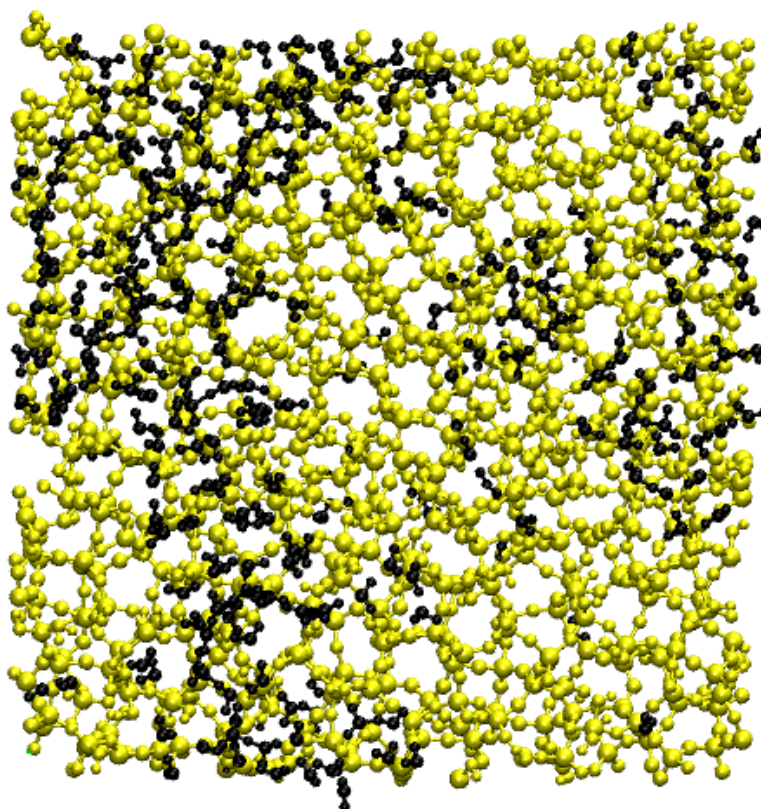
der Fluktuationen unter Abkühlung aufweist. Die Möglichkeit zur Reorientierung von Hydroxylgruppen mindert folglich die von der Wand ausgehende Störung. Sterisch ungünstige Konfigurationen können relaxieren, sodass dadurch sonst hervorgerufene Dichtefluktuationen reduziert werden.

Nachfolgend wird der Einfluss von Wasser auf die bisher untersuchten Effekte analysiert. Hierzu wurde, wie in Kap. 3.2.2.2 beschrieben, eine Monolage Wasser auf die Silicawand aufgebracht und das System mit PPO<sub>18</sub> bei verschiedenen Temperaturen simuliert, wobei die Silicamatrix vollständig starr (freeze) gehalten wurde. Die korrespondierenden Daten sind in Abb. 5.70 veranschaulicht. In (a) ist die Dichte als Funktion des Abstandes zur Wand beispielhaft für die höchste und niedrigste Temperatur dargestellt. Es zeigt sich, dass die Wassermoleküle hauptsächlich an der Grenzfläche, d.h. zwischen Silicamatrix und Polymerschmelze lokalisiert sind und ihre Verteilung keine signifikante Temperaturabhängigkeit aufweist. Das Dichteprofil der Polymerschmelze offenbart einen dem reinen, d.h. wasserfreien System ähnlichen Verlauf, gekennzeichnet durch mit abnehmender Temperatur ansteigende Dichteoszillationen, vgl. Abb. 5.66 (d). Zum besseren Vergleich ist in Abb. 5.70 (a) das Dichteprofil von PPO<sub>18</sub> des wasserfreien Systems bei  $T = 300K$  schwarz gepunktet eingezeichnet. In der direkten Gegenüberstellung wird deutlich, dass beim Vorhandensein von Wasser die



**Abbildung 5.70:** (a): Dichteprofil von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PPO}_{18}$  als Funktion des Abstandes von der Silicawand für 450K und 300K. Schwarz gepunktet eingezeichnet ist der Dichteverlauf von  $\text{PPO}_{18}$  in einem wasserfreien Silicasystem bei 300K. (b): Normierte Dichte von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PPO}_{18}$  parallel zur Silicawand für verschiedene Lagen bei 450K. (c): Normierte Dichte von  $\text{H}_2\text{O}$  parallel zur Silicawand in L2 für verschiedene Temperaturen. (d): Normierte Dichte von  $\text{H}_2\text{O}$  parallel zur Silicawand für verschiedene Lagen bei 450K in einem System ohne PPO. Bei allen Daten wurden vollständig starre (freeze) Silicawände zugrunde gelegt.

Oszillationen in der Dichte schwächer ausgeprägt und von kürzerer Reichweite sind, konkret beschränken sich diese im Wesentlichen auf die erste Schicht L1. Dies deutet darauf hin, dass die Wassermoleküle der Ausbildung der einzelnen Lagen innerhalb des PPO entgegenwirken. Um dies zu verstehen, ist die Anordnung der Wassermolekül auf der Silicawand zu untersuchen. Hierzu sind in Abb. 5.70 (b) die Dichteprofile für Wasser und PPO parallel zur Wand bei  $T = 450\text{K}$  für verschiedene Lagen dargestellt. Hierbei wurde nur eine Seite der Wand betrachtet, d.h. bei der Berechnung der Lagen wurde nur die halbe Pore ausgewertet. Die Inspektion der zu  $\text{H}_2\text{O}$  korrespondierenden Kurven offenbart eine deutliche Abweichung von einer Gleichverteilung. Mit Ausnahme vereinzelter Moleküle in L1, ordnet sich das Wasser weitestgehend in Clustern an, welche sich über  $\sim 1\text{nm}$  in x-Richtung erstrecken und bis in L3 ausgedehnt sind. Extrapoliert auf makroskopische Maßstäbe ist dies vergleichbar mit der alltäglichen Bildung lokalisierter Wassertropfen auf einer Fensterscheibe. Konsistent mit dieser Vorstellung zeigt sich für die Polymerschmelze eine zum Dichteprofil des Wassers diametrale Verteilung. Die Temperaturabhängigkeit des Dichteprofiles von Wasser ist in Abb. 5.70 (c) für L2 veranschaulicht. Es ist klar zu erkennen, dass die Bildung von Wasserclustern innerhalb des kompletten untersuchten Temperaturbereichs dominiert, insbesondere ist nicht die Assoziation einer jeden Silanolgruppe mit einem  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Die bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedenen x-Positionen des Wassertropfens sind das Resultat von Momentaufnahmen des auf der Silicawand diffundierenden Tropfens. Zudem ist damit gezeigt, dass die Lage des Wasserclusters dynamisch und von der Rauigkeit der Oberfläche in erster Näherung unbeeinflusst ist.

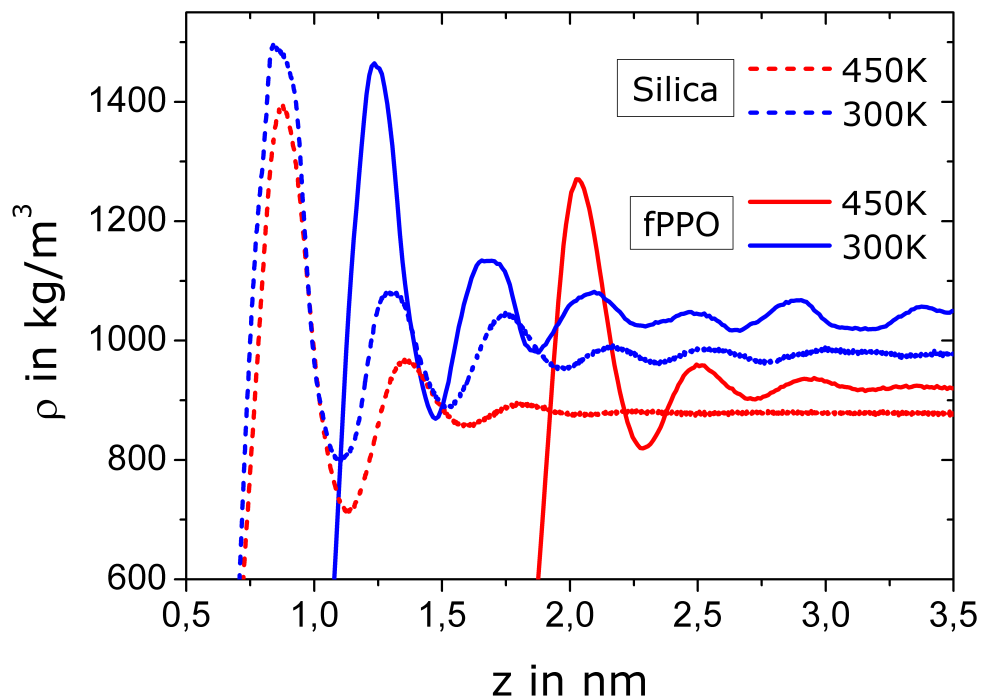


**Abbildung 5.71:** Silicawand mit einer Monolage Wasser bei 450K. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind schwarz, die Atome der Wand gelb eingezeichnet. Letztere wurden während der Simulation festgehalten (freeze). Das dargestellte polymerfreie System wurde im Rahmen einer auf dieser Dissertation aufbauenden Bachelorarbeit von Timothy Wohlfromm simuliert.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit die Bildung der beobachteten Wassercluster durch die Wasser-Wand bzw. Wasser-Polymer Wechselwirkung hervorgerufen wird. So ist es beispielsweise vorstellbar, dass die energetisch unattraktive Wasser-Polymer Wechselwirkung dazu führt, dass das Wasser Cluster bildet, um so seine Kontaktfläche mit dem Polymer zu reduzieren. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde das System ohne PPO bei sonst identischen Startbedingungen abermals simuliert. Die so erhaltenen Dichteprofile von Wasser sind in Abb. 5.70 (d) dargestellt. Offensichtlich sind noch klare Anzeichen von Clusterbildung erkennbar, jedoch sind diese deutlich schwächer als im ternären System mit PPO. So zeigen sich mit Ausnahme von L2 nahezu homogene, d.h. um den Mittelwert schwankende Verteilungen. Folglich begünstigt die Präsenz des hydrophoben PPO die Tropfenbildung des Wassers, stellt aber nicht deren alleinige Ursache dar. Aufgrund der starken Wasser-Wasser Wechselwirkung, welche vergleichbar ist mit der Wasser-Wand Wechselwirkung, bilden sich selbst für isoliertes Wasser auf der Silicamatrix wasserreiche und wasserarme Gebiete. Dies bestätigt sich durch Visualisierung der Atomkoordinaten in Abb. 5.71.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich in Silicamatrizes vorhandenes Wasser von der Polymerschmelze separiert und an die Porenwand anlagert. Um die Kontaktfläche zu der hydrophoben Schmelze zu reduzieren, bilden sich nanoskalige Wassertropfen, welche sich über mehrere Lagen in die Pore hinein erstrecken können. Die für die Polymerschmelze wirksame Oberflächenstruktur weist somit einerseits eine deutlich erhöhte apparente Rauigkeit auf. Andererseits schirmt das mobile Wasser die Wechselwirkung mit der starren Wand zumindest teilweise ab, wodurch das Confinement einen tendenziell weicheren Charakter annimmt. Diese beiden Effekte führen zu einer reduzierten Fähigkeit klar strukturierte Schichten parallel zur Wand auszubilden. Weiterhin lässt sich vermuten, dass die partielle Aufweichung des harten Confinements zu einer Beschleunigung der Polymerdynamik innerhalb der Randschicht führt [239, 242], entsprechende Untersuchungen finden sich im nachfolgenden Kapitel.



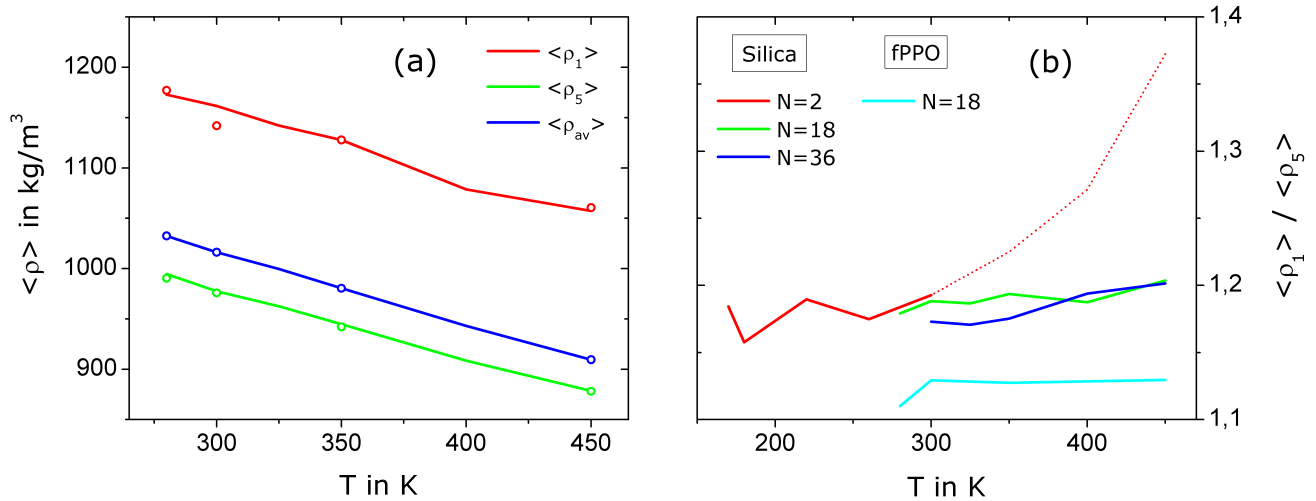


**Abbildung 5.72:** Dichteprofil der Polymerschmelze als Funktion des Abstandes zur Porenwand für 450K und 300K. Mit durchgezogenen Linien eingezeichnet sind Daten zu PPO<sub>18</sub> in PPO-Glas, gestrichelt eingezeichnet ist die Dichte von PPO<sub>18</sub> in einer Silicamatrix. Die im Fall der Pore aus fPPO für verschiedene Temperaturen zueinander verschobenen Kurven sind das Resultat der signifikanten thermischen Ausdehnung der Wand. Die thermische Ausdehnung der Silicawand ist vernachlässigbar.

Der chemische Einfluss der Wand, welcher durch ihre konkrete atomare Zusammensetzung gegeben ist, wird in der Literatur [237–239] kontrovers diskutiert. Es ist offensichtlich, dass in experimentellen Arbeiten die Matrix eine vom darin eingeschlossenen Glasbildner verschiedene Substanz sein muss. Somit sind experimentell untersuchte Confinements in der Regel binäre Systeme<sup>20</sup>. Der generische Effekt einer Einschränkung ist somit nicht in reiner Form beobachtbar, sondern stets moduliert mit dem Einfluss des gewählten Wandmaterials. Der Vorteil von MD Simulationen besteht darin, dass chemisch neutrale, d.h. einkomponentige Confinements erstellt und untersucht werden können. Im konkreten Fall dieser Arbeit wurde eine Schmelze von PPO<sub>18</sub> in einer Pore aus PPO-Glas (fPPO) betrachtet, s. Kap. 3.2.2.3. In Abb. 5.72 ist das Dichteprofil von PPO<sub>18</sub> innerhalb von fPPO und Silica für 450K und 300K als Funktion des Abstandes zur Wand dargestellt. Die Polymerdichte weist in beiden Fällen qualitativ vergleichbaren Verlauf auf. Jedoch wird durch direkten Vergleich der beiden Confinementsysteme ein stärkeres Ausmaß der Dichteoszillationen innerhalb der Silicaporen sichtbar. Konkret unterscheiden sich dort die Werte in den Maxima und Minima deutlicher, wobei die Reichweite der Dichteschwankungen näherungsweise identisch ist. Hierdurch wird unmittelbar deutlich, dass die in Schlitzporen beobachtete Schichtbildung ein inhärenter Effekt des Confinements durch eine planare Fläche ist. Es ist wichtig an dieser Stelle deutlich hervorzuheben, dass die Ausbildung differenzierter Lagen parallel zur Wand in erster Näherung unabhängig von der attraktiven Wechselwirkung ist und auch für zur Polymerschmelze chemisch neutrale Wände auftritt. Dieser Befund ermöglicht Einsichten in den reinen, d.h. generischen Effekt von Confinement, wie sie experimentell nicht zugänglich sind und liefert somit einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung einer theoretischen Behandlung des Verhaltens glasbildender Systeme in eingeschränkten Geometrien.

Abschließend werden die bisher präsentierten Daten für die nachfolgende Analyse der Dynamik aufbereitet. Hierzu sind die beobachteten Dichteeffekte zu quantifizieren und schichtaufgelöste mittlere Dichten zu bestimmen. Der Temperaturverlauf der so gemittelten Dichten ist in Abb. 5.73 (a) beispielhaft für PPO<sub>18</sub> in Silicaconfinement dargestellt. Das Verhalten der übrigen Systeme ist dazu identisch. Eingezeichnet sind die Dichten in der Randschicht L1, in der Porenmitte L5 und der Mittelwert über alle Layer. Für alle 3 Observablen zeigt sich ein linear mit der Temperatur skalierender

<sup>20</sup> Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass sich — wenn auch nur in grober Näherung — Confinementeffekte experimentell auch in einkomponentigen Systemen realisieren lassen. So können in teilkristallinen Polymeren die mobilen amorphen Bereiche als durch die immobilen kristallinen Bereiche eingeschränkte Systeme angesehen werden [351].



**Abbildung 5.73:** (a): Schichtaufgelöste mittlere Dichte als Funktion der Temperatur für PPO<sub>18</sub> in Silica (freeze). Eingezeichnet sind die mittlere Dichte in der Randschicht  $\langle \rho_1 \rangle$ , in der Porenmitte  $\langle \rho_5 \rangle$  und die über alle Lagen gemittelte Dichte  $\langle \rho_{av} \rangle$ . (b): Verhältnis der mittleren Dichte in L1 zu L5 für Silica- und fPPO-Confinement als Funktion der Temperatur. Für Details zu den Hochtemperaturdaten von PPO<sub>2</sub> siehe Text.

Kurvenverlauf. Offenkundig ist eine innerhalb der Randschicht gegenüber dem Poreninneren erhöhte Dichte erkennbar. Die verstärkten Oszillationen in  $\rho(z)$  nahe der Wand gehen folglich mit einer erhöhten Packungsdichte einher. Um diesen Effekt weitergehend zu analysieren, ist das Verhältnis der Dichte von L1 zu L5 als Funktion der Temperatur für die studierten Systeme aus Silica und fPPO in Abb. 5.73 (b) veranschaulicht. Für die mit Wasser verunreinigten Systeme lässt sich keine sinnvolle Definition für eine schichtaufgelöste mittlere Dichte finden. Die Inspektion der Silicadaten liefert einen von der Kettenlänge und Temperatur unabhängigen Wert für das Dichteverhältnis von circa 1,2. Abweichungen im Hochtemperaturbereich von PPO<sub>2</sub> sind einer dort zu groß gewählten Pore geschuldet, wodurch es zu einem überproportionalen Absinken der Dichte in der Porenmitte kommt. Dies zeigt sich in Abb. 5.66 (a) durch einen nicht konstanten, sondern vielmehr parabelförmigen Verlauf der Dichte um die Porenmitte. Analog zu den Silicadaten ergibt sich auch im Fall von fPPO ein ebenfalls von der Temperatur unabhängiger, allerdings geringerer Dichteunterschied zwischen L1 und L5 von circa 1,13. Bezug nehmend auf die im Rahmen von Abb. 5.72 diskutierten Dichteprofile, lässt sich somit konstatieren, dass die Stärke der Dichteoszillationen mit der mittleren Dichte innerhalb der Layer korreliert ist.

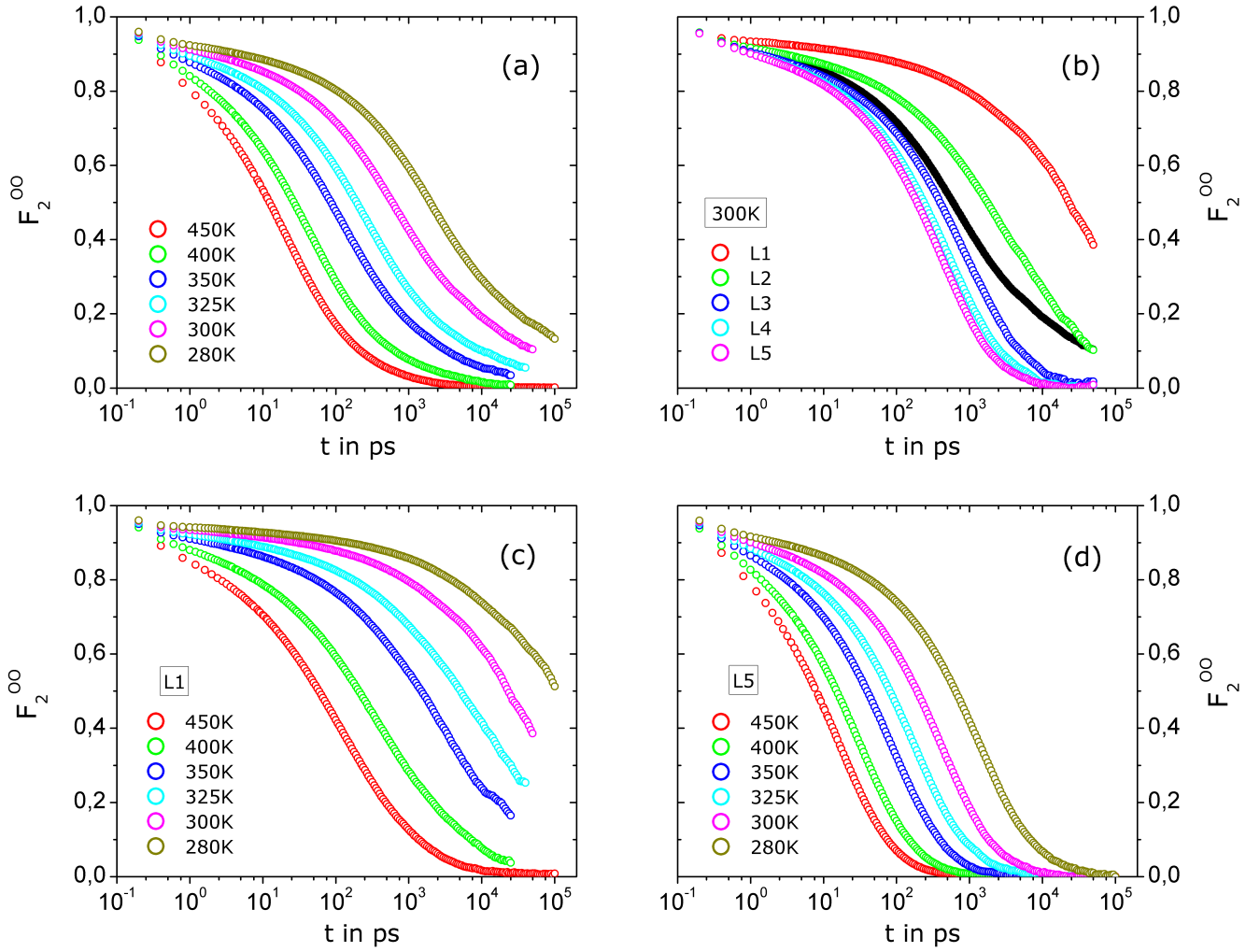
Die soweit betrachteten strukturellen Größen finden Eingang in die nachfolgende Diskussion dynamischer Observablen. Insbesondere wird in Kap. 5.2.2 der von Vogel [241] aufgeworfenen Frage nachgegangen, ob die beobachtete Abhängigkeit verschiedener dynamischer Observablen durch einen Dichteeffekt erklärbar ist oder ob diese durch die konkrete Wechselwirkung mit der starren Wand hervorgerufen wird.

## 5.2.2 Segmentelle Relaxation

Zur Analyse der Dynamik von Polymerschmelzen wird in diesem Kapitel die segmentelle Relaxation auf Basis der bereits in Kap. 5.1.1.1 eingeführten Observablen untersucht. Konkret werden mit Hilfe der Streufunktion (ISF)  $F_s$  und der Orientierungsautokorrelationsfunktion (OCF)  $F_2$  jeweils der translativ und rotativ Charakter lokaler Bewegungen erfasst. In Abb. 5.74 ist die OCF des Rückgratvektors  $F_2^{OO}$  beispielhaft für PPO<sub>18</sub> innerhalb des Silicaconfinements veranschaulicht. Die dazu korrespondierenden Daten für  $F_s$  zeigen vergleichbares Verhalten, s. Abb. 7.12, die nachfolgende Argumentation ist somit für Rotations- und Translationsdynamik gültig.

Die in Abb. 5.74 (a) für verschiedene Temperaturen dargestellte Zeitabhängigkeit von  $F_2^{OO}$  offenbart einen deutlich nicht-exponentiellen Korrelationszerfall, welcher sich mit sinkender Temperatur stark verlangsamt. Die Beschreibung des Verlaufs durch eine gestreckt exponentielle Funktion, d.h. eine KWW-Funktion gemäß Gl. (4.5) ist aufgrund einer verzögert zerfallenden Restkorrelation von circa  $\sim 20\%$  nicht möglich. Dieses gegenüber dem vorangegangenen Abfall stark retardierte Relaxationsverhalten findet sich unabhängig von der Kettenlänge innerhalb aller betrachteten Systeme und wurde bei Bulksystemen nicht beobachtet. Die in Abb. 5.74 (b) präsentierten orts aufgelösten Orientierungskorrelations-



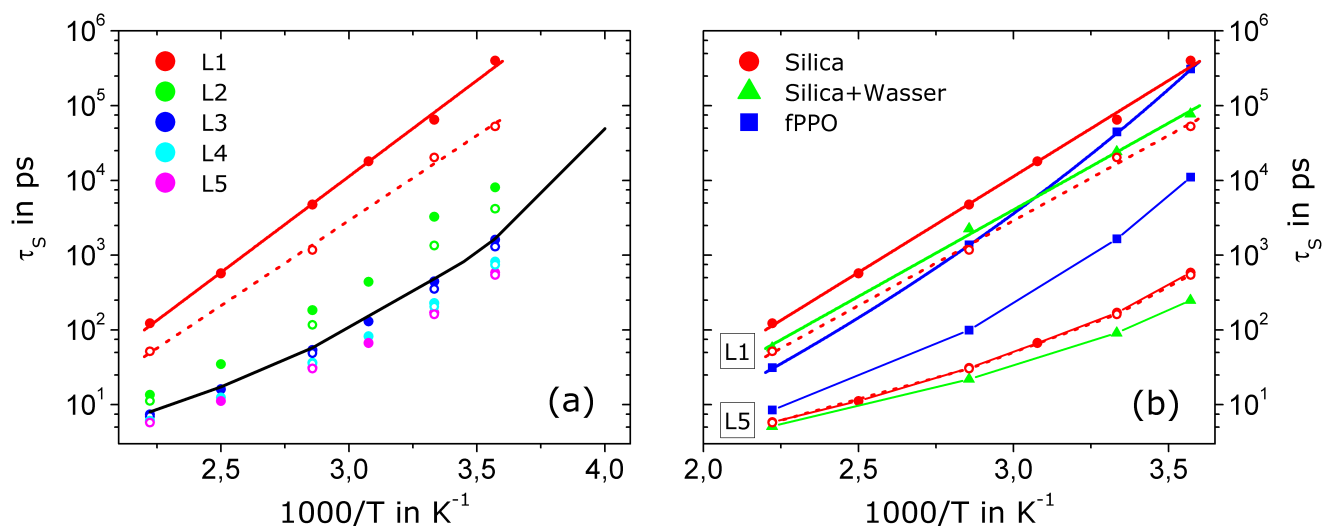


**Abbildung 5.74:** Orientierungsautokorrelationsfunktion des Rückgratvektors als Funktion der Zeit für PPO<sub>18</sub> in einer starren Silicamatrix (freeze). **(a):** OCF gemittelt über alle Schichten für verschiedene Temperaturen. **(b):** Ortsaufgelöste OCF unterteilt in die aus dem Dichteprofil extrahierten Lagen bei 300K. Die gemittelte OCF ist schwarz eingezeichnet. **(c):** OCF innerhalb der Randschicht L1 für verschiedene Temperaturen. **(d):** OCF innerhalb der Porenmitte L5 für verschiedene Temperaturen. Für die ISF korrespondierende Daten sind im Anhang in Abb. 7.12 dargestellt.

funktionen offenbaren den Grund für das gefundene Verhalten. Durch gezieltes Auswerten von  $F_2^{OO}$  für Rückgratvektoren innerhalb einer Lage ergeben sich schichtaufgelöste OCF deren Verlauf jeweils durch eine KWW-Funktion interpoliert werden kann. Mit sinkendem Abstand zur Silicawand verlangsamt sich der Abfall und die Kurven zeichnen sich durch einen zunehmend gestreckten Korrelationszerfall aus. Besonders deutlich ist die Verzögerung für die Randschicht L1, welche bei  $T = 300\text{K}$  um circa 2 Größenordnungen gegenüber der Porenmitte verlangsamt ist. Durch Vergleich von mittlerer und schichtaufgelöster OCF lässt sich die in Abb. 5.74 (a) beobachtete langlebige Restkorrelation mit der Dynamik innerhalb der Randschicht L1 identifizieren, der retardierte terminale Korrelationsabfall ist somit eine Folge der außerordentlichen Heterogenität der Dynamik, welche in Kap. 5.2.3 detailliert untersucht wird. Der Verlauf der OCF innerhalb der Randschicht L1 bzw. Porenmitte L5 ist in Abb. 5.74 (c) bzw. (d) für verschiedene Temperaturen als Funktion der Zeit aufgetragen. Es zeigt sich in beiden Fällen über den kompletten studierten Temperaturbereich ein gestreckt exponentieller Kurvenverlauf. Die Dynamik in L1 ist stets verzögert gegenüber L5 und durch einen gestreckteren Zerfall gekennzeichnet.

Zur weiteren Analyse werden entsprechend Gl. (5.4) Korrelationszeiten durch den Abfall von  $F_s$  bzw.  $F_2^{OO}$  auf den Wert  $1/e$  bestimmt. Diese sind ein Maß für die typische Zeitskala auf der Bewegung stattfindet und in Abb. 5.75 als Funktion der inversen Temperatur in einem sogenannten Arrhenius-Plot für die Translation dargestellt. Die beobachtete Langenskala wird mit  $q = 9.13\text{nm}^{-1}$  identisch dem intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff Abstand gewählt. Konsistent mit der zuvor qualitativ bestimmten Schichtabhängigkeit der segmenteller Relaxation, weisen die Korrelationszeiten

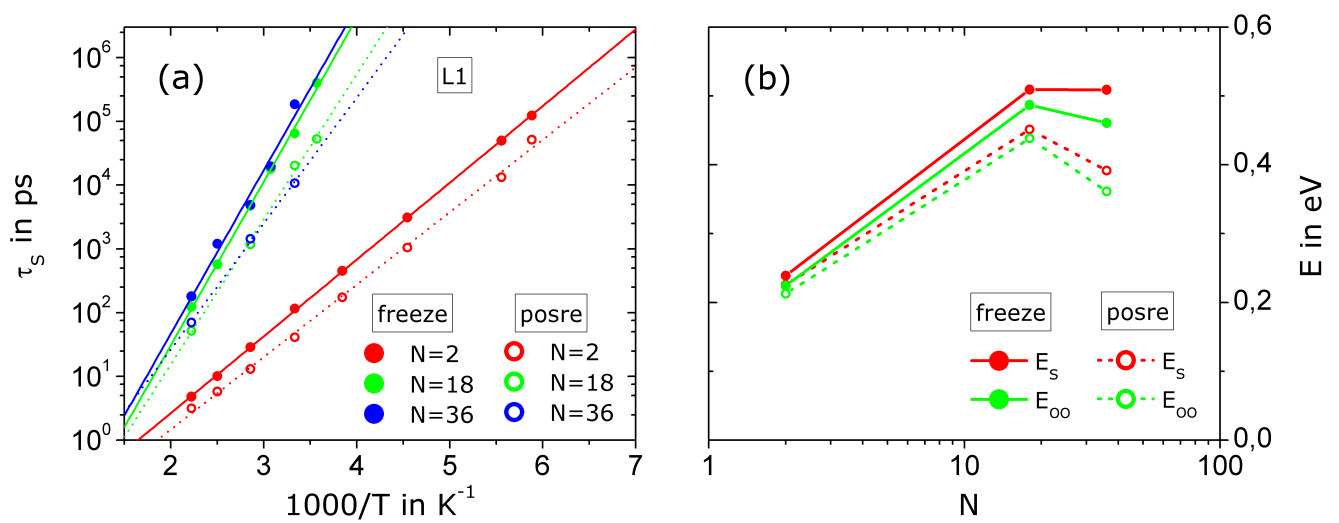
einen Anstieg von der Porenmitte L5 hin zur Randschicht L1 auf, welcher im Rahmen von Abb. 5.77 weiter unten diskutiert wird. Weiterhin ändert sich die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten von einem aus Bulksimulationen (s. Abb. 5.3) wohlbekannten VFT-Gesetz für die Dynamik in der Porenmitte, in ein durch ein Arrhenius-Gesetz zu beschreibendes Verhalten in der Randschicht. Diese Tatsache zeigt sich durch Anpassen von Gl. (4.3) an die Korrelationszeiten in L1, wodurch eine sehr gute Interpolation der Daten möglich ist. Der gekrümmte Verlauf des VFT-Gesetzes wird oft im Rahmen eines Anstiegs kooperativer Dynamik bei sinkender Temperatur diskutiert, wohingegen der im Gegensatz dazu gerade Verlauf des Arrhenius-Gesetzes meist auf aktivierte Sprünge zurückgeführt wird. Die für Porenmitte und -rand verschiedenen Temperaturverläufe implizieren somit einen Prozesswechsel der molekularen Dynamik abhängig vom Abstandes zur Wand. Diese Beobachtung ist im Einklang mit Simulationsstudien von Vogel [241] und konsistent mit experimentellen Arbeiten [268, 351]. Um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Confinements auf die Dynamik zu untersuchen, wurde die Restriktion einer vollständig starren (freeze) Wand aufgehoben und den Silanolgruppen ihre natürliche Beweglichkeit gestattet (posre). Die entsprechenden Zeitkonstanten sind ebenfalls in Abb. 5.75 (a) enthalten und weisen einen zur komplett starren Wand analogen Temperaturverlauf auf. Neben einer allgemeinen Beschleunigung der Relaxation welche vornehmlich in unmittelbarer Nähe zur nun teilmobilen Wand auftritt, ist eine geringfügige Änderung in der Steigung der an das Arrhenius-Gesetz angepassten Kurve zu verzeichnen. Die Diskussion korrespondierender Aktivierungsenergien wird im Rahmen von Abb. 5.76 durchgeführt.



**Abbildung 5.75:** Zeitkonstante translativer Dynamik als Funktion der inversen Temperatur für  $\text{PPO}_{18}$  in verschiedenen Schichten. **(a):** Ausgefüllte Symbole stellen Daten für vollständig starre Silicaporen (freeze) dar, offene Symbole repräsentieren Systeme mit teilmobilen Wänden (posre). An die Daten der Randschicht L1 angepasste Arrhenius-Gesetze sind jeweils durch eine durchgezogene (freeze) bzw. gestrichelte (posre) Linie eingezeichnet. Die Korrelationszeiten korrespondierender Bulksimulationen sind durch eine schwarze Linie veranschaulicht. **(b):** Zeitkonstante der Translation innerhalb der Randschicht L1 und der Porenmitte L5 für verschiedene Porentypen. Ausgefüllte Symbole bezeichnen starre Poren (freeze), offene Symbole Poren mit mobilen Silanolgruppen (posre). Für die Randschicht sind an die Daten angepasste Arrhenius- und VFT-Gesetze eingezeichnet. In der Porenmitte sind die Datenpunkte durch Linien verknüpft.

Zum weiteren Studium der Auswirkung verschiedener Matrizes sind in Abb. 5.75 (b) die Zeitkonstanten in der Randschicht und in der Porenmitte für alle verwendeten Confinementsorten dargestellt. Der Vergleich von Daten aus teilmobilen Silicaporen (posre) und mit Wasser benetzten starren Silicawänden offenbart auffällige Parallelen. So weisen beide Systeme innerhalb der Randschicht eine signifikante Beschleunigung der Relaxation mit ähnlicher Temperaturabhängigkeit auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Wassermoleküle, welche zwischen Wand und Polymer lokalisiert sind, die Wechselwirkung der Polymerschmelze mit der vollkommen starren Silicamatrix abschwächen und dem Confinement einen weicheren Charakter verschaffen. Aufgrund der Mobilität von  $\text{H}_2\text{O}$  findet somit ein mit dem Wassergehalt skalierender Übergang von einem harten zu einem weichen Confinement statt. Diametral zu den bisherigen Beobachtungen zeigt sich für die Korrelationszeiten von PPO in einer Pore aus PPO-Glas (fPPO) innerhalb der Randschicht keine Temperaturabhängigkeit entsprechend einem Arrhenius-Gesetz, vielmehr folgt diese dort einem VFT-Gesetz. Zwar reduziert sich ausgehend von der Porenmitte unter Annäherung an die Wand die Krümmung der Kurve, verschwindet jedoch für L1 nicht vollständig. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass die Wechselwirkung der Polymerschmelze mit der

Wand aus PPO-Glas schwächer ist als die Wechselwirkung der Schmelze mit der Silicawand. So führt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Silicawand und der Etherfunktionen des PPO zu einer gegenüber der weitestgehend regulären van der Waals Wechselwirkung zwischen PPO und fPPO verstärkten Kopplung. Aufgrund dieser im Fall von Silicaporen intensiveren Kopplung der Randschicht an die Wand, ist dort die Dynamik durch das Aufbrechen der Wasserstoffbrücken dominiert. Im Gegensatz dazu spielen aufgrund der geringeren Bindungsstärke zwischen Polymerschmelze und fPPO, dort innerhalb der Randschicht auch Umlagerungsprozeduren der Ketten in der Schmelze, d.h. kooperative Prozesse eine Rolle. Durch das Anwachsen der Längenskala der darin involvierten Segmente unter Abkühlung, steigt die apparente Aktivierungsenergie und die Temperaturabhängigkeit folgt näherungsweise einem VFT-Gesetz. Die Inspektion der Zeitkonstanten innerhalb der Porenmitte offenbart signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Confinementarten. Diese Beobachtung ist kontraintuitiv, da davon auszugehen ist, dass der Effekt der Randschicht mit zunehmendem Abstand zur Wand absinken und in der Porenmitte in guter Näherung vernachlässigbar sein sollte. Die Erklärung dieses Phänomens wird im Rahmen der Diskussion von Abb. 5.77 ff. angegangen und zunächst zugunsten einer tiefergehenden Betrachtung der Dynamik in der Randschicht zurückgestellt.



**Abbildung 5.76:** (a): Zeitkonstante der translativen Dynamik von PPO innerhalb der Randschicht L1 für verschiedene Kettenlängen als Funktion der inversen Temperatur. Ausgefüllte Symbole beziehen sich auf vollständig starre (freeze), offene auf teilmobile Silicaporen (posre) mit beweglichen Silanolgruppen. An die Daten angepasste Arrhenius-Gesetze sind mittels durchgezogener (freeze) bzw. gestrichelter (posre) Linien visualisiert. (b): Aus ISF und OCF bestimmte Aktivierungsenergie  $E_S$  und  $E_{OO}$  translativer und rotativer Dynamik als Funktion der Kettenlänge. Ausgefüllte Symbole und durchgezogene Linien beziehen sich auf vollständig starre (freeze), offene Symbole und gestrichelte Linien auf teilmobile Silicaporen (posre) mit beweglichen Silanolgruppen. Die exakten Werte der Aktivierungsenergie, auch für die nicht eingezeichnete mit Wasser benetzte Silicapore, finden sich in Tab. 5.5.

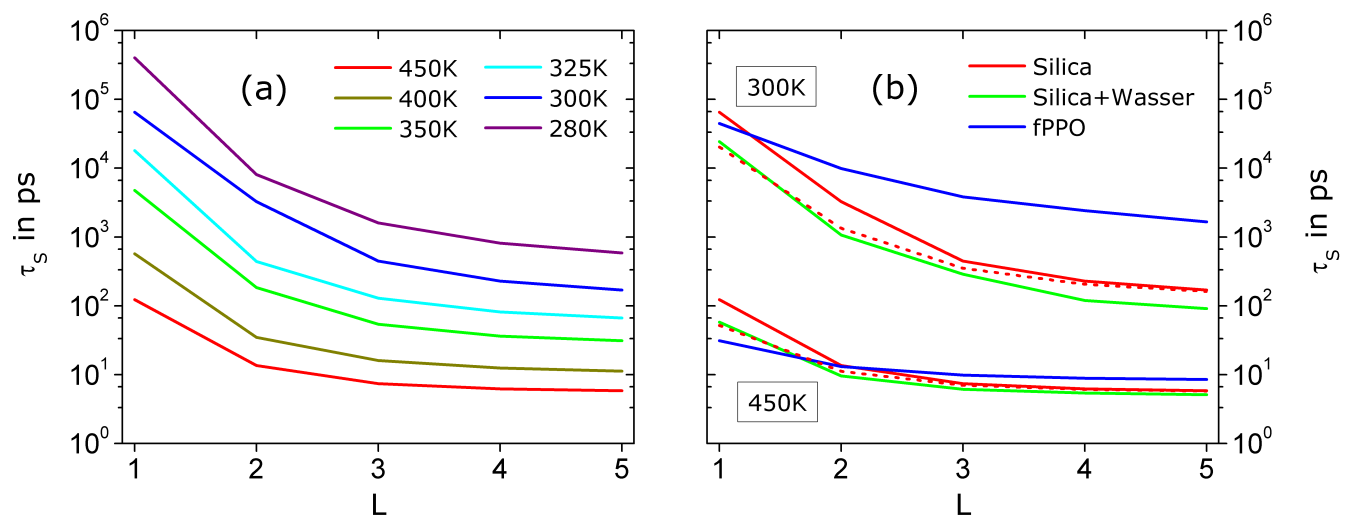
Die Gültigkeit des Arrhenius-Gesetzes für den Temperaturverlauf der segmentellen Relaxation innerhalb der Randschicht erlaubt die Extraktion korrespondierender Aktivierungsenergien. Um selbige in Abhängigkeit von Kettenlänge und dem umgebenden Confinement zu untersuchen, sind zunächst in Abb. 5.76 (a) die Korrelationszeiten translativer Dynamik innerhalb der Randschicht in komplett immobilem (freeze) und teilmobilem Silica (posre) für verschiedene  $N$  dargestellt. Die Daten lassen sich in allen Fällen gut durch ein Arrhenius-Gesetz interpolieren. Die sich aus der Steigung der eingezeichneten Kurvenverläufe ergebenden Aktivierungsenergien sind in Abb. 5.76 (b) als Funktion der Kettenlänge aufgetragen, die numerischen Werte sind in Tab. 5.5 gelistet. Sowohl für die aus der ISF abgeleiteten Aktivierungsenergie  $E_S$ , also auch für die auf Basis der OCF ermittelten Energie  $E_{OO}$  ist eine deutlich Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zu erkennen. So wachsen beide Größen mit steigendem  $N$  an und saturieren im polymeren Bereich. Konkret ergibt sich im Limes langer Ketten ein gegenüber dem Dimer nahezu doppelt so großer Wert. Die gefundene Abhängigkeit lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass bei langen Ketten die Bewegungen der einzelnen Wiederholungseinheiten nicht unabhängig voneinander sind. Aufgrund der Konnektivität treten Korrelationen mit intramolekular entlang der linearen Sequenz direkt benachbarten Wiederholungseinheiten auf. Diese Korrelationen führen dazu, dass die apparente Aktivierungsenergie mit der Kettenlänge ansteigt, da tendenziell auch von den benachbarten Segmenten mit der Wand gebildete Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden müssen. Wegen des exponentiellen Abfalls der intramolekularen Korrelation

(s. Abb. 5.15 (b)), ist die Reichweite dieses Effekts begrenzt, weshalb die Aktivierungsenergie für lange Ketten saturiert. Konsistent mit dieser Vorstellung von molekularer Bewegung nahe der Porenwand finden sich nahezu identische Werte für  $E_S$  und  $E_{OO}$ , wodurch die durch das Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen dominierte starke Kopplung zwischen Translation und Rotation unterstrichen wird.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E$  von der Art des zugrundegelegten Confinements spiegelt sich in einem geringeren Wert von  $E$  bei Verwendung mobiler Silanolgruppen gegenüber immobilen wider. Weiterhin ergeben sich nahezu exakt identische Aktivierungsenergien für den Fall teilmobiler bzw. starrer aber mit Wasser benetzter Silicaporen, s. Tab. 5.5. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die bereits im Zusammenhang mit Abb. 5.75 entworfene Vorstellung einer damit einhergehend zunehmend schwächeren bzw. abgeschirmten Kopplung an die Matrix. In Einklang mit dem propagierten Bild intramolekularer Korrelationen unmittelbar benachbarter Segmente lässt sich folgern, dass im Fall mobiler Silanolgruppen im Mittel weniger Wasserstoffbrückenbindungen zur segmentellen Relaxation aufgebrochen werden müssen. Hinweise auf die Richtigkeit dieser Vorstellung ergeben sich durch Vergleich der Aktivierungsenergie in starren und teilmobilen Silicaporen als Funktion des Polymerisationsgrades. Hierdurch wird deutlich, dass der für das Dimer noch geringe Unterschied zwischen den beiden Energien mit steigendem  $N$  zunimmt. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass zur Relaxation einer Wiederholungseinheit für die dazu notwendige Bewegung der benachbarten Segmente teilweise schon eine Neuausrichtung der dort bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen ausreichend ist. Für mobile Silanolgruppen ist diese Neuausrichtung möglich, d.h. die Bindungen müssen nicht gebrochen werden. Dahingegen müssen bei immobilen Silanolgruppen tendenziell häufiger Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden, da eine Umorientierung nicht möglich ist. Dieser Sachverhalt stellt eine mögliche Erklärung für die sodann erhöhte Aktivierungsenergie dar.

Porentyp	$N$	$E_S$ [eV]		$E_{OO}$ [eV]	
		freeze	posre	freeze	posre
Silica	2	0.239	0.226	0.224	0.213
	18	0.509	0.452	0.487	0.438
	36	0.509	0.392	0.461	0.361
Silica + Wasser	18	0.460	—	0.437	—

**Tabelle 5.5:** Aktivierungsenergie der Translation  $E_S$  und Rotation  $E_{OO}$  als Funktion der Kettenlänge für verschiedene Confinementarten.



**Abbildung 5.77:** Zeitkonstante translativer Dynamik von  $PPO_{18}$  als Funktion des Abstandes zur Porenwand gekennzeichnet durch die Schicht  $L$ . (a): Silicaconfinement (freeze) bei verschiedenen Temperaturen. (b): Verschiedene Confinementsysteme bei  $T = 450K$  und  $T = 300K$ . Durchgezogene Linien bezeichnen eine vollständig immobile Matrix, gestrichelte Linien eine Matrix mit beweglichen Silanolgruppen.

Durch Auftragen der Korrelationszeit als Funktion des Abstandes zur Wand, zeigt sich am Beispiel von PPO<sub>18</sub> in Silica (freeze), ein mit sinkendem Abstand zunehmender Anstieg in  $\tau$ , siehe Abb. 5.77 (a). Dieser für alle simulierten Temperaturen gefundene Sachverhalt deckt sich mit im Rahmen von Abb. 5.75 (a) gemachten Beobachtungen. Besonders klar tritt in dieser Darstellung die mit sinkender Temperatur zunehmende Trennung der Zeitskala zwischen Randschicht L1 und Porenmitte L5 zutage. Während  $\tau_s(L1)$  und  $\tau_s(L5)$  bei 450K circa 1 Größenordnung verschieden sind, unterscheiden selbige sich bei 280K um nahezu 3 Größenordnung. Weiterhin ist in dieser Form der Datenpräsentation die unter Abkühlung anwachsende Längenskala des Oberflächeneffektes deutlich erkennbar. So ist im Hochtemperaturbereich die Zeitkonstante bereits ab L3 unabhängig vom Abstand zur Porenwand, wohingegen selbige im Tieftemperaturbereich erst in L5 ihren Endwert erreicht. Diese Phänomene sind qualitativ unabhängig von der Art des gewählten Confinements und für die Reichweite des Oberflächeneffektes ergeben sich sogar quantitativ vergleichbare Werte. Für die Trennung der Zeitskalen von  $\tau_s(L1)$  und  $\tau_s(L5)$  ist das zugrundegelegte Confinement allerdings von entscheidender Bedeutung. So ergeben sich für alle Silicasysteme deutlich größere Unterschiede zwischen Porenmitte und -rand, als dies für fPPO der Fall ist. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem aus vorangegangenen Überlegungen abgeleiteten Befund einer stärkeren Wechselwirkung der Polymerschmelze mit der Silicawand gegenüber der Wand aus PPO-Glas.

Die Entkopplung der Dynamik von Porenrand und -mitte, sowie die ansteigende Längenskala des Oberflächeneffektes decken sich mit dem in Abb. 5.66 beobachteten Anstieg in der Stärke und Reichweite von Dichteoszillationen. Diesem Hinweis auf einen der Dynamik zugrundeliegenden und diese dominierenden Dichteeffekt, wird im Folgenden nachgegangen. Im Mittelpunkt der Betrachtungen steht dabei die bereits durch Vogel [241] aufgeworfene Frage: *„Ist die an der Porenwand verlangsamte Dynamik eine Folge der dort auftretenden Dichtefluktuationen?“*

Das Studium von Temperatur- und Druckeinflüssen auf die segmentelle Relaxation von Bulksystemen in Kap. 5.1.1, offenbarte einen für beide Parameter vergleichbare Wirkung auf die dort untersuchten dynamischen Observablen. So verhält sich eine Erhöhung des Drucks  $p$  bezüglich der Strukturrelaxation näherungsweise analog zu einer Absenkung der Temperatur  $T$ . Innerhalb der Freie Volumen Theorie (s. Kap. 5.1.1.5) wird das sogenannte freie Volumen, welche von  $p$  und  $T$  abhängt als für die Relaxation maßgebender Parameter diskutiert. Ein dazu alternativer Ansatz wurde von Casalini et al. [352, 353] vorgeschlagen. So konnten druck- und temperaturabhängig gemessenen Zeitkonstanten der Strukturrelaxation  $\tau_\alpha$  als Funktion von  $TV^\gamma$  zu einer Masterkurve vereinigt werden. Hierbei ist  $T$  die Temperatur,  $V$  das spezifische Volumen und  $\gamma$  eine empirisch zu bestimmende Materialkonstante. Diese für verschiedene glasbildende System gefundene [354, 355] Relation lässt sich mathematisch wie folgt fassen:

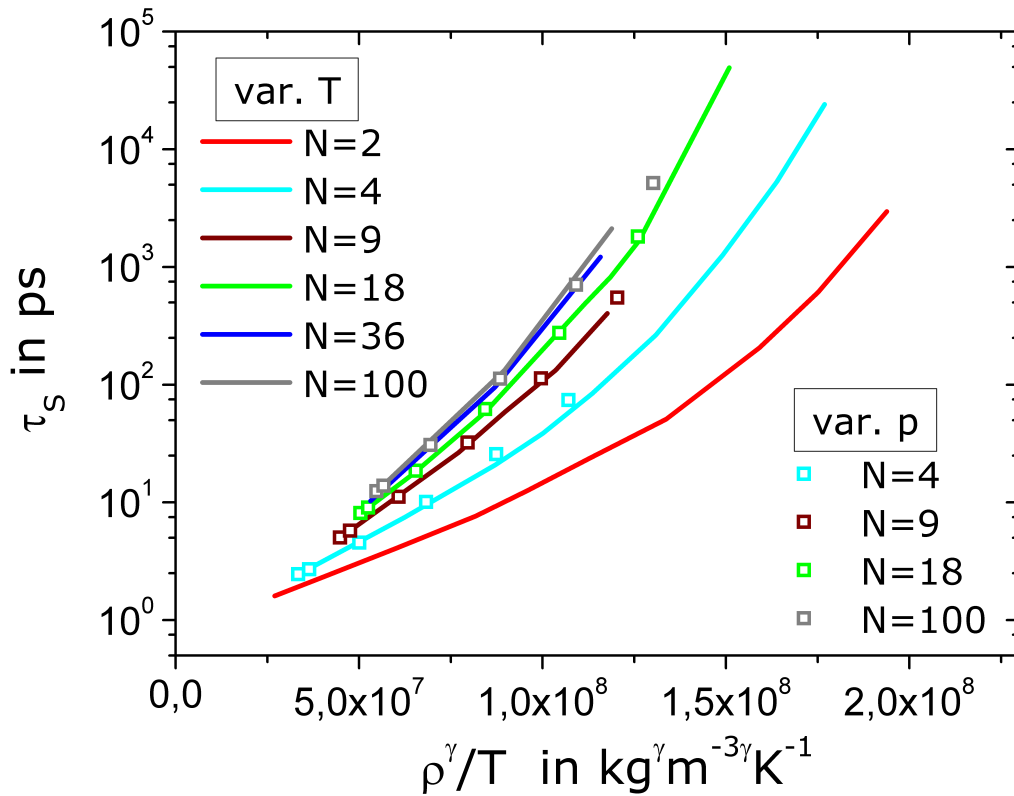
$$\log \tau_\alpha = \mathcal{F}(TV^\gamma) \quad (5.61)$$

Das spezifische Volumen ist identisch mit dem Kehrwert der Dichte  $\rho$ , d.h. es gilt:

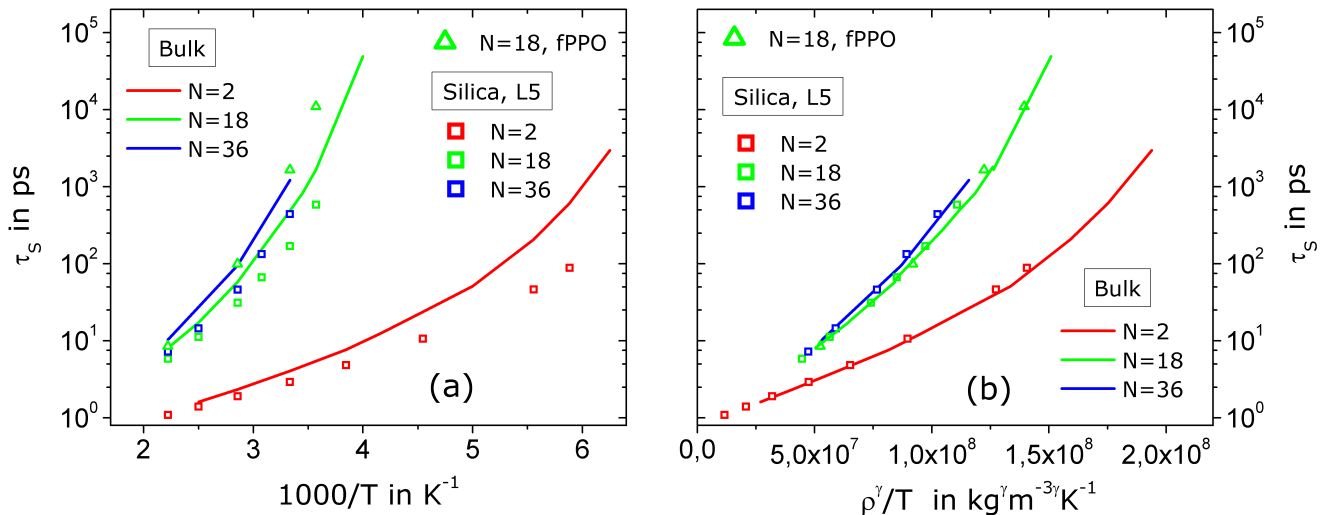
$$V = \frac{1}{\rho} \quad (5.62)$$

Um einer Verwechslung von spezifischem und absolutem Volumen vorzubeugen — welche innerhalb der Literatur mit der selben Variablen  $V$  abgekürzt werden — und insbesondere um den Bezug zur in Kap. 5.2.1 diskutierten Dichte klar herauszustellen, wird im Folgenden  $V$  durch  $1/\rho$  substituiert.

Die von Casalini et al. [352–355] propagierte Vorschrift wird innerhalb dieser Arbeit als  $TV^\gamma$ - bzw.  $T\rho^{-\gamma}$ -Skalierung bezeichnet und nachfolgend zunächst für die in Kap. 5.1.1 präsentierten Bulksysteme auf ihre Gültigkeit überprüft. Hierzu sind aus der ISF extrahierte Zeitkonstanten  $\tau_s$  in Abb. 5.78 als Funktion der vorgeschlagenen Skalierungsvariablen  $T\rho^{-\gamma}$  für verschiedene Kettenlängen  $N$  veranschaulicht. Es zeigt sich, dass die unter Normaldruck bei verschiedenen Temperaturen simulierten Systeme mit den bei einer konstanten Temperatur von  $T = 450\text{K}$  bei verschiedenen Drücken simulierten Systemen zur Deckung gebracht werden können. Der dafür verwendete Wert des kettenlängenunabhängigen Skalierungsparameters  $\gamma = 3,5$  wurde in Studien innerhalb der Arbeitsgruppe von Herrn Patrick Henritzi bestimmt [310] und hier übernommen. Es ist hervorzuheben, dass die Größe  $T\rho^{-\gamma}$  zwar eine zufriedenstellende Subsummation von Temperatur- und Druckeinflüssen erlaubt, jedoch nicht die inhärente Abhängigkeit der Strukturrelaxation von dem Polymerisationsgrad  $N$  inkorporiert. Es verbleibt eine residuale, innerhalb dieser Skalierung nicht zu erfassende Kettenlängenabhängigkeit, konsistent mit Literaturdaten zu PMMA und seinen Oligomeren [355]. Aufgrund dieser Beobachtungen wird die von Casalini et al. propagierte Methode für die simulierten PPO-Systeme als validiert angesehen und sodann auf die Porensysteme angewendet.



**Abbildung 5.78:** Aus der ISF extrahierte Zeitkonstanten  $\tau_s$  für Bulksysteme als Funktion der von Casalini et al. [352–355] vorgeschlagenen Skalierungsvariablen  $T\rho^{-\gamma}$ . Unabhängig von der Kettenlänge gilt  $\gamma = 3, 5$ . Durch Linien sind Daten zu verschiedenen Temperaturen bei konstantem Druck ( $p = 1\text{bar}$ ) und durch Symbole Daten zu verschiedenen Drücken bei konstanter Temperatur ( $T = 450\text{K}$ ) dargestellt. Eine für die Zeitkonstante der OCF entsprechend durchgeführte  $T\rho^{-\gamma}$ -Skalierung findet sich im Anhang in Abb. 7.13 (a).



**Abbildung 5.79:** Zeitkonstante der Strukturrelaxation für verschiedene Kettenlängen in Bulk- und Porensystemen. Linien beziehen sich auf Bulksysteme, Symbole auf Porensysteme (Quadrate  $\hat{=}$  Silicapore, Dreiecke  $\hat{=}$  Pore aus PPO-Glas). **(a):** Arrhenius Plot: Zeitkonstante als Funktion der inversen Temperatur. **(b):** Zeitkonstante als Funktion von  $T\rho^{-\gamma}$ , mit  $\gamma = 3, 5$ . Eine für die Zeitkonstante der OCF entsprechend durchgeführte  $T\rho^{-\gamma}$ -Skalierung findet sich im Anhang in Abb. 7.13 (b)+(c).

Wie bereits in Abb. 5.75 (a) ersichtlich, ist die Zeitkonstante der strukturellen Relaxation innerhalb der Porenmitte verschieden von  $\tau_\alpha$  in Bulksystemen. Weiterhin zeigt sich in Abb. 5.78 (b) ein vom gewählten Confinement abhängiger



Wert für die Korrelationszeit in der Mitte der Pore. Diese Befunde sind zunächst kontraintuitiv und scheinen der bisherigen Argumentationskette zu widersprechen. So wurde beispielsweise in Abb. 5.77 (a) beobachtet, dass die Abhängigkeit der Zeitkonstanten vom Abstand zur Wand, bei hinreichender Entfernung zu selbiger verschwindet und daraufhin gefolgert, dass es sich um einen Oberflächeneffekt handelt. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der in Abb. 5.75 (b) sowie Abb. 5.77 (b) beobachteten Abhängigkeit der Korrelationszeit innerhalb der Porenmitte von der Oberflächenbeschaffenheit. Im Fall eines Oberflächeneffektes wäre davon auszugehen, dass sich innerhalb der Porenmitte ein von der Oberfläche unabhängiger und mit dem Bulksystem übereinstimmender Wert für  $\tau_\alpha$  ergibt. Die beschriebene Diskrepanz zwischen der Dynamik in Bulksystemen und innerhalb der Porenmitte ist durch die in Abb. 5.79 (a) als Funktion der inversen Temperatur aufgetragenen Zeitkonstanten veranschaulicht. Während innerhalb von Silicaporen die Dynamik gegenüber Bulksystemen beschleunigt ist, zeigt sich für fPPO-Poren eine Verlangsamung dieser. Selbige Daten sind in Abb. 5.79 (b) als Funktion von  $T\rho^{-\gamma}$  in skaliertem Form dargestellt. Unter Verwendung von  $\gamma = 3,5$  kollabieren die Zeitkonstanten jeweils zu einer von der Kettenlänge abhängigen Masterkurve. Insbesondere zeigt sich am Beispiel von PPO<sub>18</sub> das Zusammenfallen der Korrelationszeit für Daten aus Silica- und fPPO-Poren. Hierdurch wird deutlich, dass sowohl der für verschiedene Porensysteme gefundene Unterschied der Strukturrelaxation in der Porenmitte, als auch die beobachtete Diskrepanz dieser zu den entsprechenden Bulksystemen auf einen Druck- bzw. Dichteeffekt zurückgeführt werden kann. Bei der Implementierung der Confinementsysteme wurde die Porengröße jeweils so gewählt, dass die mittlere Dichte der darin enthaltenen Schmelze näherungsweise der Bulkdicke entspricht. Konkret wurde die Größe der Simulationsbox — welche lediglich entlang der z-Komponente variiert wurde — als Summe von Wandstärke der Matrix und Ausdehnung eines isolierten PPO-Bulksystems angenähert, siehe Gl. (3.4). Die innerhalb der Porenmitte gegenüber Bulksystemen geringere (Silica) bzw. höhere (fPPO) Dichte resultiert aus der starken bzw. schwachen Wechselwirkung der Polymerschmelze mit der Wand wodurch die Pore zu groß bzw. zu klein abgeschätzt wurde. Dieser Effekt ist auch in experimentellen Arbeiten von außerordentlicher Relevanz, insbesondere stellt sich die Frage *“Welcher Druck herrscht innerhalb von Poren?”*. So ist beispielsweise a priori nicht klar, wie sich das Dichteprofil eines Glasbildners in Confinement unter Temperaturerniedrigung, d.h. bei Annäherung an den Glasübergang ändert. Aufgrund der damit einhergehenden Volumenkontraktion ist es beispielsweise denkbar, dass sich Leerräume (voids) bilden oder aber das Material aus benachbarten Poren und schließlich aus einem an das Confinement angekoppelten Reservoir nachfließt. Gleichmaßen ist es Gegenstand aktueller Forschung, ob unter Temperaturerhöhung aufgrund der thermischen Ausdehnung der Druck in den Poren ansteigt oder ob einige der glasbildenden Moleküle die Pore verlassen und somit der Druck nahezu konstant bleibt.

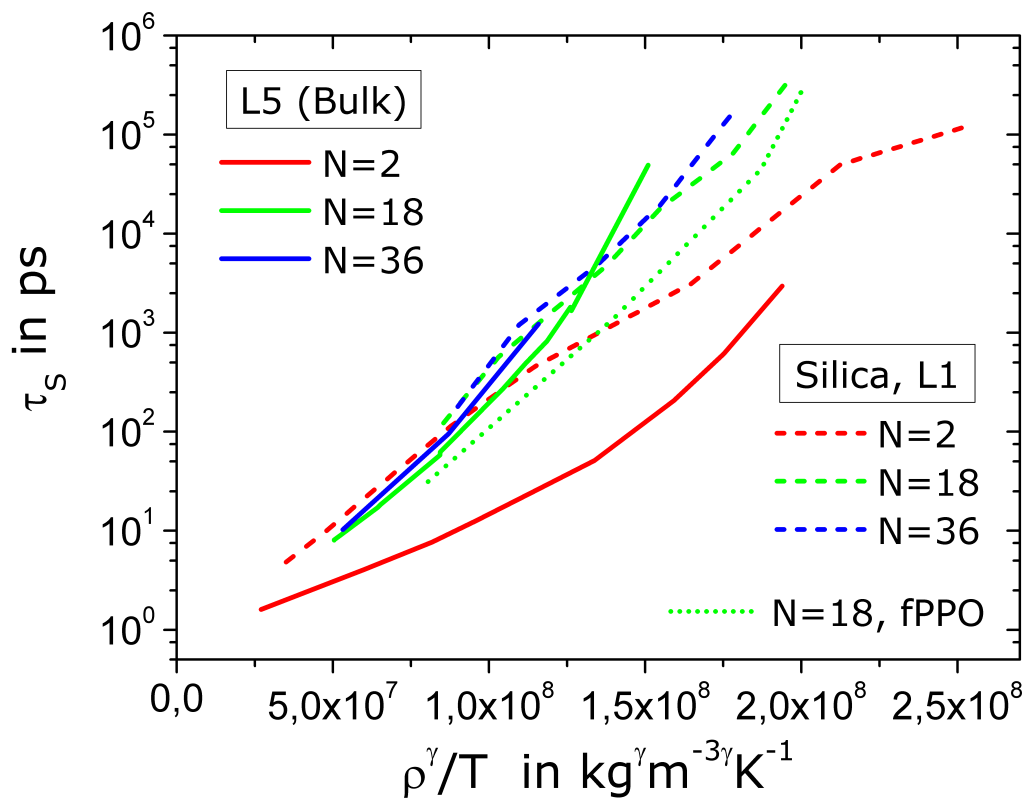
Um zu überprüfen inwieweit sich der in Abb. 5.77 diskutierte Anstieg der Zeitkonstanten mit Annäherung an die Porenwand auf den in Abb. 5.73 beobachteten Anstieg der Dichte zurückführen lässt, wird die  $T\rho^{-\gamma}$ -Skalierung für Korrelationszeiten in der Randschicht L1 und der Porenmitte L5 durchgeführt. Die entsprechend skalierten Daten finden sich in Abb. 5.80 für die Pore aus Silica und PPO-Glas<sup>21</sup>. Es ist klar zu erkennen, dass die Zeitkonstanten in der Randschicht und der Porenwand für keine der verwendeten Poren zusammenfallen. Somit folgt, dass die zur Oberfläche hin stattfindende Verlangsamung der Strukturrelaxation nicht — bzw. zumindest nicht ausschließlich — durch den parallel dazu gefundenen Anstieg der Dichte erklärt werden kann.

### Zusammenfassung:

Innerhalb dieses Kapitels wurde die Strukturrelaxation auf Basis der ISF und OCF untersucht, s. Abb. 5.66. In beiden Fällen ist ein klar nicht exponentieller Abfall zu beobachten, welcher eine persistente erst auf langen Zeitskalen zerfallende Restkorrelation aufweist. Die schichtaufgelöste Inspektion der segmentellen Relaxation offenbart den Ursprung des langlebigen Korrelationsabfalls als Relaxation von Kettensegmente in unmittelbarer Nähe zur Porenwand. Die Strukturrelaxation findet mit sinkendem Abstand zur Wand retardiert statt und kann innerhalb einer Schicht jeweils durch eine KWW-Funktion beschrieben werden. Die jeweils schichtaufgelöst ermittelten Zeitkonstanten offenbaren eine Änderung des Temperaturverhaltens der segmentellen Relaxation von der Porenmitte L5 zum -rand L1 hin. Während die Dynamik fernab der Wand eine zu Bulksystemen analoge Temperaturabhängigkeit aufweist und einem VFT-Gesetz folgt, gehorcht selbige innerhalb der Randschicht einem Arrhenius-Gesetz, s. Abb. 5.67. Diese beobachtete Änderung deutet auf einen Wechsel des zugrundeliegenden Relaxationsmechanismus hin. Konsistent mit der Vorstellung einer starken Bindung von PPO an die Silicawand, wird davon ausgegangen, dass die Relaxation in der Randschicht durch das Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen und somit durch thermisch aktivierte Sprungprozesse dominiert wird. Im Einklang mit dieser Vorstellung finden sich für eine Wand aus PPO-Glas, welche eine geringeren Wechselwirkung mit der Polymerschmelze besitzt, aufgrund der schwächeren Bindung der Schmelze an die Wand, keine die Relaxation dominierenden Sprungprozesse. Das Verhalten gehorcht für fPPO folglich einem VFT-Gesetz. Die für die Silicasysteme innerhalb der Randschicht bestimmte Aktivierungsenergie  $E$  weist eine signifikante Kettenlängenabhängigkeit auf, s. Abb. 5.68 (b). So zeigt sich im

<sup>21</sup> Aufgrund des identischen Kurvenverlaufs der Zeitkonstanten in der Porenmitte und in Bulksystemen sind letztere aufgrund des dort größeren Temperaturbereichs stellvertretend für erstere eingezeichnet.





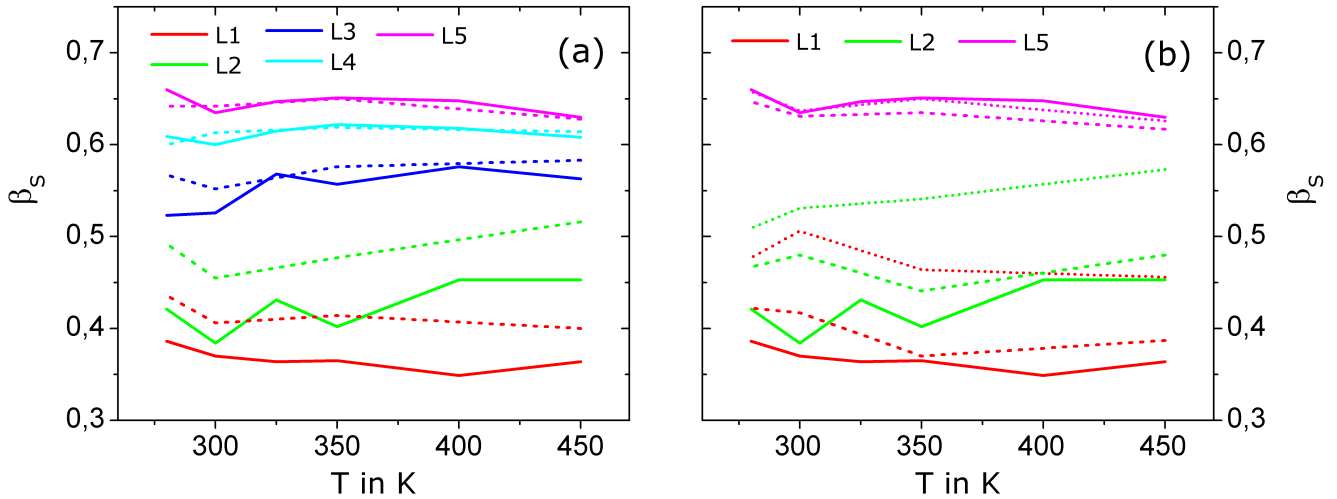
**Abbildung 5.80:** Zeitkonstante der Strukturrelaxation für verschiedene Kettenlängen in der Porenmitte L5 und am -rand L1 als Funktion der von Casalini [352–355] vorgeschlagenen Skalierungsvariablen  $T\rho^{-\gamma}$ , mit  $\gamma = 3,5$ . Durchgezogene Linien beziehen sich auf Bulksysteme, welche identisch zur Porenmitte sind (s. Abb. 5.79 und Text für Details). Gestrichelte bzw. gepunktete Linien beziehen sich auf die Dynamik der Randschicht in Silica bzw. PPO-Glas. Eine für die Zeitkonstante der OCF entsprechend durchgeführte  $T\rho^{-\gamma}$ -Skalierung findet sich im Anhang in Abb. 7.13 (d).

oligomeren Bereich eine mit steigendem  $N$  anwachsende Aktivierungsenergie, welche schließlich im Limes langer Ketten saturiert. Der dabei angenommene Grenzwert entspricht näherungsweise der doppelten für das Dimer gefundenen Aktivierungsenergie. Dieser Befund lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass aufgrund der Konnektivität im Fall langer Ketten zur Relaxation eines Segments auch intramolekular, d.h. entlang der linearen Sequenz benachbarte Kettensegmente bewegt werden müssen. Hierzu müssen tendenziell mehr Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden, als dies bei einem isolierten, d.h. mit seinen Nachbarn unkorrelierten Segment der Fall wäre, wodurch sich die apparente Aktivierungsenergie erhöht. Aufgrund der endlichen Korrelationslänge saturiert  $E$  für lange Ketten. Weiterhin ergeben sich bei einer freien Drehbarkeit der wandständigen Silanolgruppen geringere Aktivierungsenergien, als dies für immobile der Fall ist. Dieser Effekt, welcher mit wachsendem Polymerisationsgrad zunehmend deutlicher ausgeprägt ist, begründet sich durch die Vorstellung, dass zur Relaxation eines Kettensegments teilweise schon eine Reorientierung von mit der Wand eingegangenen Wasserstoffbrückenbindungen ausreichend ist. Um der Frage nachzugehen, ob die Verlangsamung der Strukturrelaxation in der Nähe der Wand auf einen Dichteeffekt zurückgeführt werden kann, wurde die Korrelationszeit in der Porenmitte und der Randschicht über  $T\rho^{-\gamma}$  aufgetragen. Anhand dieser von Casalini [352–355] vorgeschlagenen und für PPO im Bulk validierten Methode (s. Abb. 5.70) wird deutlich, dass die zum Porenrand hin zunehmende Dichte nicht den Anstieg der Relaxationszeit erklären kann (Abb. 5.72). So wird die spezifische Wechselwirkung der Schmelze mit der Wand als für die dort starke Verlangsamung der Strukturrelaxation maßgebend angesehen. Diese Vorstellung ist insbesondere konsistent mit dem Befund eines von der Oberflächenbeschaffenheit abhängigen Relaxationsprozesses, dessen Temperaturverlauf mit steigender Nähe zur Wand zunehmend von thermisch aktivierten Prozessen dominiert wird.

### 5.2.3 Dynamische Heterogenitäten

Das vorangegangene Kapitel offenbart eine deutliche Abhängigkeit der Dynamik vom Abstand zur begrenzenden Wand. So zeigt sich neben einer signifikanten Verlangsamung insbesondere auch ein Wechsel im Relaxationsmechanismus, erkennbar durch verschiedene Temperaturabhängigkeiten der segmentellen Relaxation an der Porenwand und in der Po-

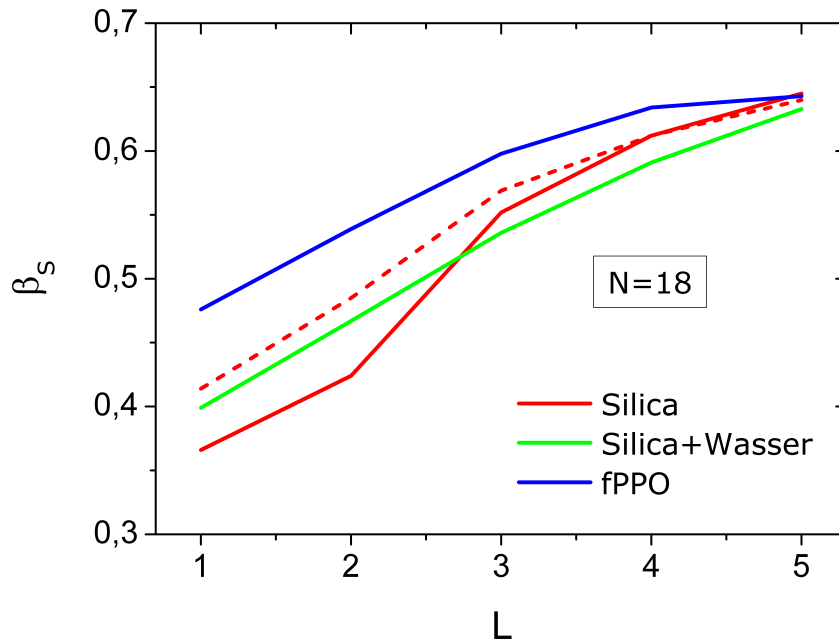
renmitte. Es wurde bereits zu Beginn in Abb. 5.74 darauf hingewiesen, dass der beobachtete Abfall der OCF und ISF innerhalb der einzelnen Schichten jeweils gestreckt exponentiell verläuft. Dabei ist für die Korrelationsfunktion eine mit zunehmender Nähe zur Wand größere Streckung zu erkennen. In diesem Kapitel werden die bisherigen Beobachtungen aufgegriffen und tiefergehend analysiert. Um zu prüfen, inwieweit dynamische Heterogenitäten innerhalb der beobachteten Schichten auftreten, werden die in Kap. 5.1.2 an Bulksystemen durchgeführten Methoden auf die Porensysteme übertragen.



**Abbildung 5.81:** Aus der ISF extrahierter schichtaufgelöster Streckungsparameter als Funktion der Temperatur für PPO<sub>18</sub> in einer Silicapore. **(a):** Durchgezogene Linien beziehen sich auf eine komplett starre (freeze), gestrichelte Linien auf eine teilmobile (posre) Matrix. **(b):** Bei den 3 dargestellten Systemen ist die Pore vollständig eingefroren (freeze). Durchgezogene Linien beziehen sich auf Silicaporen, gestrichelte auf mit Wasser benetzte Silicaporen und gepunktete auf Poren aus PPO-Glas.

Ausgehend von der qualitativen Beobachtung eines unter Annäherung an die Wand zunehmend nicht-exponentiellen Abfalls der Korrelationsfunktionen, werden zunächst KWW-Funktionen entsprechend Gl. (4.5) an selbige angepasst. Die daraus extrahierten Streckungsparameter  $\beta_s$  der ISF sind in Abb. 5.81 (a) schichtaufgelöst als Funktion der Temperatur für PPO<sub>18</sub> in einer komplett starren (freeze), sowie einer teilmobilen (posre) Silicamatrix veranschaulicht. Im Rahmen statistischer Schwankungen ist keine Temperaturabhängigkeit in  $\beta_s$  feststellbar, was auf eine ausreichende Entkopplung des Vibrationregimes von der Strukturrelaxation schließen lässt. So wurde in Kap. 5.1.1.1 offensichtlich, dass eine akzeptable Trennung der Regime für  $\tau_s \approx 100\text{ps}$  gegeben ist. Dieses Kriterium ist für lange Ketten schon im Hochtemperaturbereich näherungsweise erfüllt, s. Abb. 5.7. Weiterhin ist in Abb. 5.81, konsistent mit qualitativen Beobachtungen im Rahmen von Abb. 5.74, eine deutlich Abnahme des Streckungsparameters mit sinkendem Abstand zur Wand erkennbar, welche in Abb. 5.82 ff. tiefergehend untersucht wird. Die partielle Mobilität der Oberfläche in Form frei beweglicher Silanolgruppen führt zu einer geringeren Streckung des Korrelationsabfalls in Wandnähe, das Verhalten in der Porenmitte ist davon unberührt. Um den Einfluss der Oberfläche auf  $\beta_s$  zu studieren, sind in Abb. 5.81 (b) die Streckungsparameter für PPO<sub>18</sub> innerhalb einer reinen Silicapore, einer mit Wasser benetzten Silicapore und einer Pore aus PPO-Glas jeweils als Funktion der Temperatur dargestellt. Ähnlich zu vorangegangenen Beobachtungen bei frei beweglichen Silanolgruppen, zeigt sich für Wasser ein analoger Anstieg des Streckungsparameters gegenüber der vollkommen starren Silicapore. Im Fall der Matrix aus PPO-Glas sind deutlich größere Werte für  $\beta_s$  zu beobachten.

Aufgrund der Interpretation des Streckungsparameters als Maß für die Breite der Verteilung von Korrelationszeiten, welche dem Relaxationsprozess zugrundeliegt, ist davon auszugehen, dass die Dynamik der Strukturrelaxation mit sinkendem Abstand zur Wand zunehmend heterogen wird. Um die Abstandsabhängigkeit klarer zu erkennen, werden über die Temperatur gemittelte Streckungsparameter bestimmt und in Abb. 5.82 über der Entfernung zur Wand aufgetragen. In dieser Darstellung bezeichnet L die Lage bzw. Schicht. Während sich in der Porenmitte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede feststellen lassen und nahezu Bulkverhalten vorherrscht (s. Abb. 5.7), zeigen sich in der Randschicht deutliche Effekte. So führt die starke Bindung von PPO-Molekülen an die Silicawand zu einem deutlich geringeren Streckungsparameter, als dies im Fall der fPPO-Matrix zu beobachten ist, welche eine im Vergleich schwächere Wechselwirkung mit der Schmelze aufweist. Weiterhin ist zu erkennen, dass eine mobile Wand zu einer geringeren

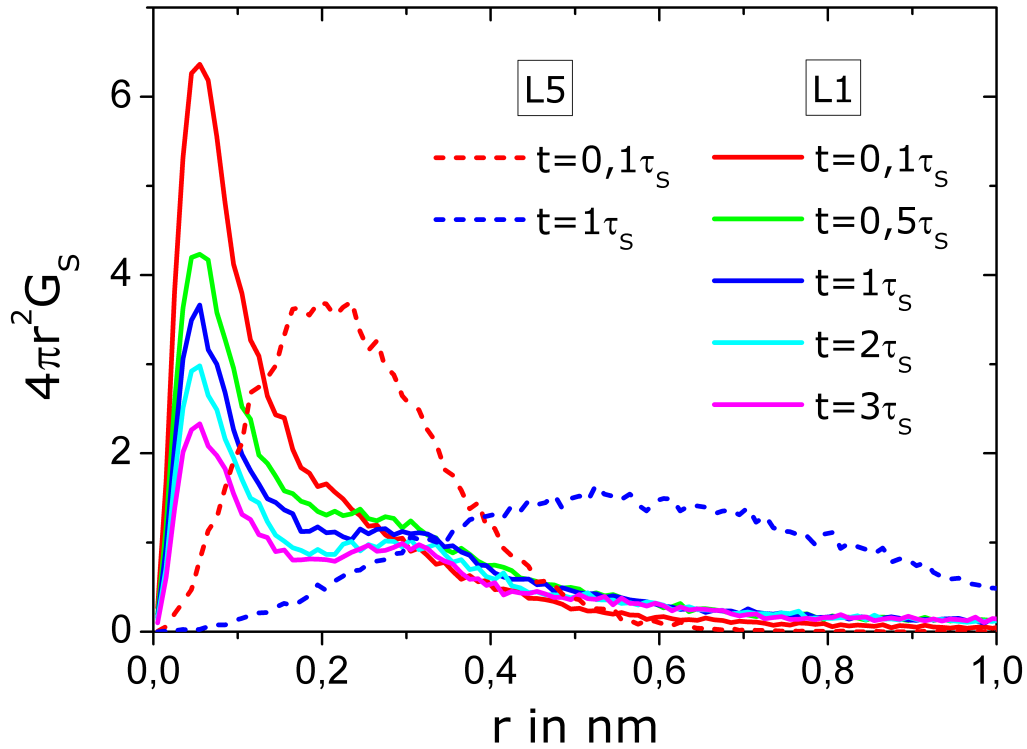


**Abbildung 5.82:** Aus Abb. 5.81 extrahierte, über die Temperatur gemittelte Streckungsparameter für  $\text{PPO}_{18}$  als Funktion des Abstandes zur Porenwand gekennzeichnet durch die Schicht  $L$ . Durchgezogene Linien bezeichnen komplett starre (freeze), gestrichelte Linien teilmobile (posre) Poren.

Nicht-Exponentialität, d.h. einem größeren Wert von  $\beta_s$  führt, als eine komplett starre Wand. Hierbei führt die direkte Mobilität der wandständigen Hydroxylgruppen zu quantitativ vergleichbaren Ergebnissen, wie die durch Wasser vermittelte indirekte Beweglichkeit von Hydroxylgruppen.

Um das Verhalten von  $\beta_s$  zu verstehen, ist es notwendig die Relaxationsprozesse innerhalb der Randschicht detaillierter zu untersuchen. Zu diesem Zweck wird die bereits in Kap. 5.1.2.1 eingeführte van Hove Korrelationsfunktion  $G_s$  entsprechend Gl. (5.27) betrachtet. Die Größe  $4\pi r^2 G_s(r, t)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen in der Zeit  $t$  um die Strecke  $r$  verschoben wird und ist in Abb. 5.83 für  $\text{PPO}_2$  in einer starren Silicapore bei 220K veranschaulicht. Die Verteilungsfunktion ist innerhalb der Randschicht  $L1$  und in der Porenmitte  $L5$  zu verschiedenen Zeitpunkten für die Sauerstoffatome eingezeichnet. Während sich fernab der Wand ein zum Bulk analoges Verhalten zeigt (s. Abb. 5.23), finden sich in der Randschicht deutliche Abweichungen davon. So weist der über Vielfache der Strukturrelaxationszeit persistente Peak an der Stelle  $r \approx 0,05\text{nm}$  auf stark gebundene Sauerstoffatome hin, deren Bewegung auf die Vibration im Käfig beschränkt ist. Auf der Zeitskala der Strukturrelaxation bildet sich ein zweiter Peak um  $r \approx 0,3\text{nm}$  aus. Diese Strecke stimmt gut mit dem intramolekularen Sauerstoff-Sauerstoff Abstand überein (s. Abb. 5.40) und ist somit ein Hinweis auf eine Verschiebung der Kette entlang des primitiven Pfades. Dieser Befund deckt sich mit MD Simulationen von PEO in  $\text{TiO}_2$  von Vogel [241].

Aufgrund des Confinements ist die Bewegung in der Randschicht eingeschränkt und die Isotropie des Raumes ist nicht gegeben. Um zu untersuchen, inwieweit dies die Interpretation der Daten beeinflusst, wurde die Verschiebung parallel zur Wand ausgewertet, d.h.  $r = x^2 + y^2$ . Die korrespondierenden Daten sind in Abb. 5.84 (a) veranschaulicht. Es ist klar ein zu Abb. 5.83 analoger Verlauf zu erkennen, insbesondere stimmt die Lage des Peaks bei  $r \approx 0,3\text{nm}$  gut überein. Die Bewegung scheint bevorzugt parallel zur Wand, d.h. isotrop auf einer Fläche stattzufinden, es gilt näherungsweise  $x^2 = y^2 \ll z^2$ . Die in Abb. 5.83 getroffene Interpretation der Daten bleibt damit im Wesentlichen erhalten. Um den Effekt mobiler Silanolgruppen zu studieren, ist in Abb. 5.84 (b) die van Hove Korrelationsfunktion für  $\text{PPO}_2$  in einer starren (freeze) bzw. teilmobilen (posre) Silicamatrix bei 220K zu verschiedenen Zeiten veranschaulicht. Es ergibt sich in beiden Fällen nahezu identisches Verhalten. Für die teilmobile Oberfläche ist das Maximum der Vibration im Käfig bei  $r \approx 0,05\text{nm}$  verbreitert und der Peak um  $r \approx 0,05\text{nm}$  ist etwas weniger markant ausgeprägt. Wie in Abb. 5.84 (c) zu sehen, überträgt sich dieser Befund auf die mit Wasser benetzten Silicaporen. Während sich für die Polymerketten in Silicaporen für die Vibration und den Sprung entlang der Kette getrennte Maxima etablieren, sind diese für Poren aus fPPO-Glas deutlich weniger klar getrennt. Dies ist der schwächeren Bindung der Polymerschmelze an fPPO geschuldet, wodurch sich die Ketten freier und damit zufälliger bewegen können, sodass sich die Verteilung einer Normalverteilung

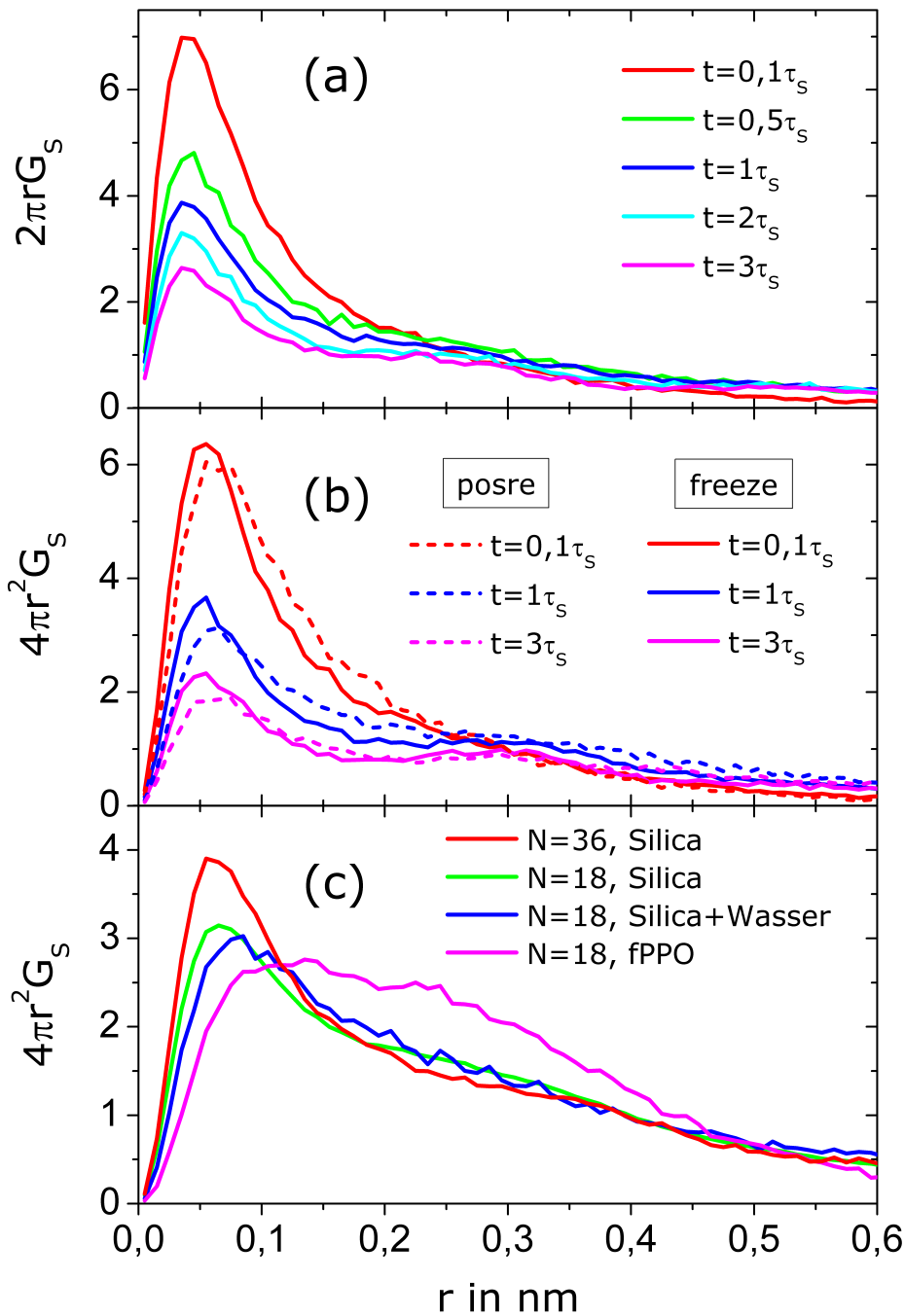


**Abbildung 5.83:** Van Hove Korrelationsfunktion für PPO<sub>2</sub> innerhalb einer starren (freeze) und teilmobilen (posre) Silicapore. Dargestellt ist das Verhalten in der Randschicht L1 und in der Porenmitte L5. Die angegebenen Zeitkonstanten  $\tau_s$  beziehen sich auf die Korrelationszeit innerhalb der jeweiligen Schicht.

annähert.

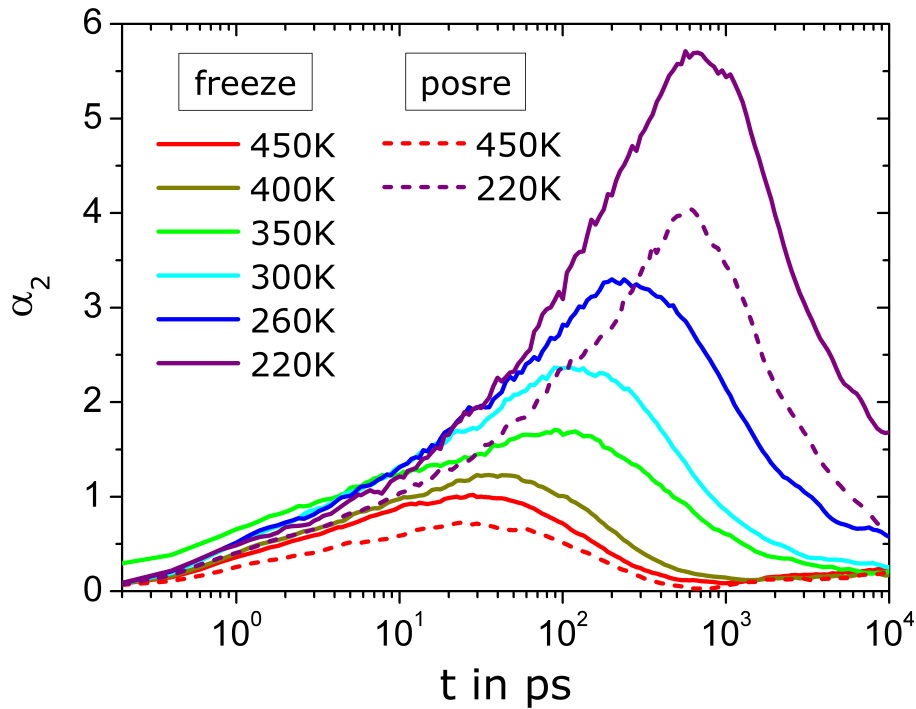
Zur weiteren Analyse der Dynamik wird die Abweichung der van Hove Korrelationsfunktion von einer Normalverteilung mit Hilfe des Nicht-Gaussizitätsparameters (NGP)  $\alpha_2$  bestimmt, s. Gl. (5.29). Dieser ist in Abb. 5.85 für PPO<sub>2</sub> innerhalb der Randschicht L1 als Funktion der Zeit dargestellt. Das zugrundegelegte Confinement ist eine starre bzw. teilmobile Silicapore. In beiden Fällen zeigt sich das bereits aus Abb. 5.23 wohlbekannte Verhalten, welches ausgehend von  $\alpha_2(t = 0) = 0$  durch einen allmählichen Anstieg auf einen Maximalwert  $\alpha_2^{max}$  bei intermediären Zeiten und anschließenden Abfall gekennzeichnet ist. Aufgrund der betont bimodalen Struktur der van Hove Korrelationsfunktion für das Silicaconfinement ergeben sich signifikante, unter Temperaturabnahme ansteigende Werte für den NGP. Der Vergleich zwischen mobilen und immobilisierten Silanolgruppen offenbart kleinere  $\alpha_2$  in ersterem Fall. Dies deckt sich mit der in Abb. 5.84 gemachten Beobachtung weniger markant ausgeprägter Maxima innerhalb der van Hove Funktion.

Diese Argumentation überträgt sich auf den in Abb. 5.86 (a) visualisierten Verlauf des NGP von PPO<sub>18</sub> in verschiedenen starren Matrices. So ergibt sich für die mit Wasser benetzte Silicapore ein zur teilmobilen Silicapore quantitativ nahezu identischer Verlauf. Im Fall der Pore aus PPO-Glas zeigen sich deutlich kleinere Werte für  $\alpha_2$ , konsistent mit der im Rahmen von Abb. 5.84 gemachten Beobachtung eines breiten Peaks, welcher im Gegensatz zur Silicapore keine 2 separierten Maxima aufweist. Um die Ortsabhängigkeit zu studieren, sind in Abb. 5.86 (b) schichtaufgelöste Nicht-Gaussizitätsparameter für PPO<sub>18</sub> bei 300K in einer starren Silicapore dargestellt. Die mit sinkendem Abstand zur Wand ansteigenden und insbesondere für die Randschicht deutlich gegenüber der Porenmitte erhöhten Werte in  $\alpha_2$  spiegeln die zur Wand hin zunehmende Heterogenität der Dynamik wider. Um dies temperaturabhängig zu untersuchen, sind die Maximalwerte  $\alpha_2^{max}$  für PPO<sub>18</sub> innerhalb einer starren (freeze) und teilmobilen (posre) Silicapore als Funktion der inversen Temperatur in Abb. 5.87 (a) veranschaulicht. In dieser Auftragung wird die stärkere Kopplung der Heterogenität an die Temperatur mit zunehmender Wandnähe deutlich. So lässt sich zwar aufgrund statistischer Schwankungen nicht zwischen einem Arrhenius- oder VFT-Gesetz für den Verlauf von  $\alpha_2^{max}(T)$  diskriminieren, jedoch ist klar ein steilerer Anstieg nahe der Oberfläche erkennbar.

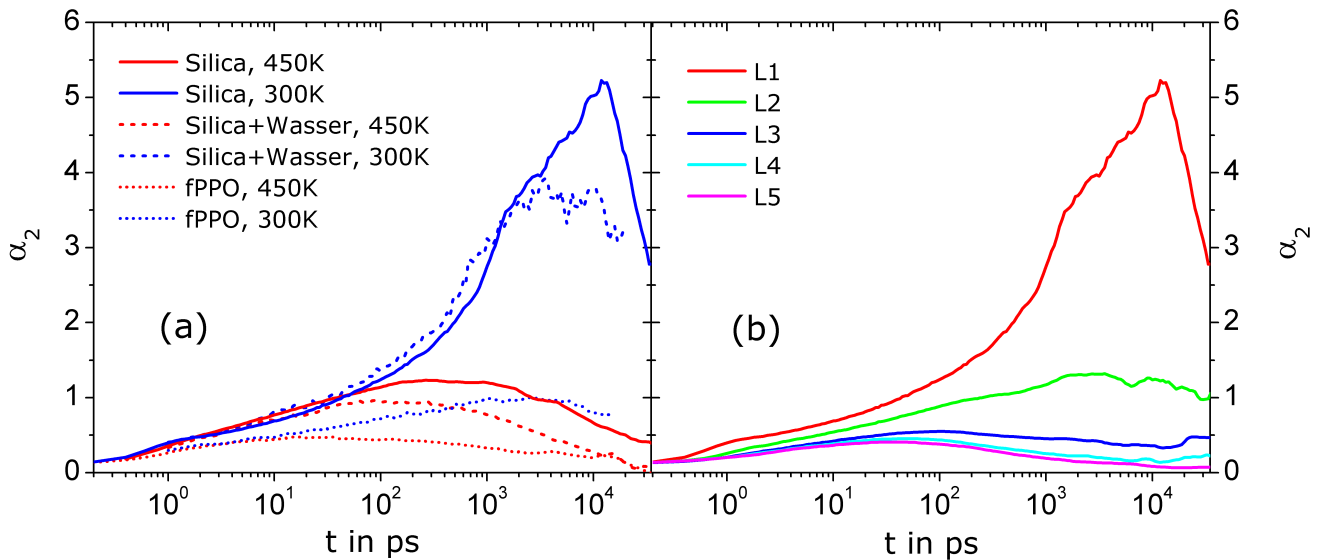


**Abbildung 5.84:** Van Hove Korrelationsfunktion innerhalb der Randschicht L1 zu verschiedenen Zeiten. **(a):**  $\text{PPO}_2$  in einer starren Silicamatrix bei 220K. Zur Berechnung der Verteilung wurde nur die Verschiebung parallel zur Wand betrachtet. **(b):**  $\text{PPO}_2$  in einer starren (freeze) bzw. teilmobilen (posre) Silicamatrix bei 220K. **(c):**  $\text{PPO}_{18}$  und  $\text{PPO}_{36}$  in verschiedenen starren Poren für Zeiten nahe der Strukturrelaxation  $\tau_s$ .

Die Heterogenität der Dynamik ist in Abb. 5.87 (b) in Abhängigkeit vom Abstand zur Wand für verschiedene Confinementsysteme eingezeichnet. Hierbei zeigt sich in übersichtlicher und kondensierter Form das durch die vorangegangenen Analysen konstruierte Bild einer hauptsächlich in der Randschicht erhöhten Heterogenität der Dynamik. Die durch Wasserstoffbrückenbindungen dominierte starke Wechselwirkung der Polymerschmelze mit der Wand führt zur Präferenz eines intramolekular korrelierten Relaxationsprozesses. Dieser weist Sprungcharakteristik auf, so tendieren entlang der linearen Sequenz benachbarte Sauerstoffatome dazu einander zu ersetzen. Dies lässt sich als Hinweis auf Reptationsbewegung entlang des primitiven Pfads deuten. Für das Verhalten der Polymerschmelze in einer Matrix aus PPO-Glas findet sich ein davon abweichendes Verhalten. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit der Wand werden die der Kette zugänglichen Bewegungen weniger stark eingeschränkt und die möglichen Verschiebungen eines Segments

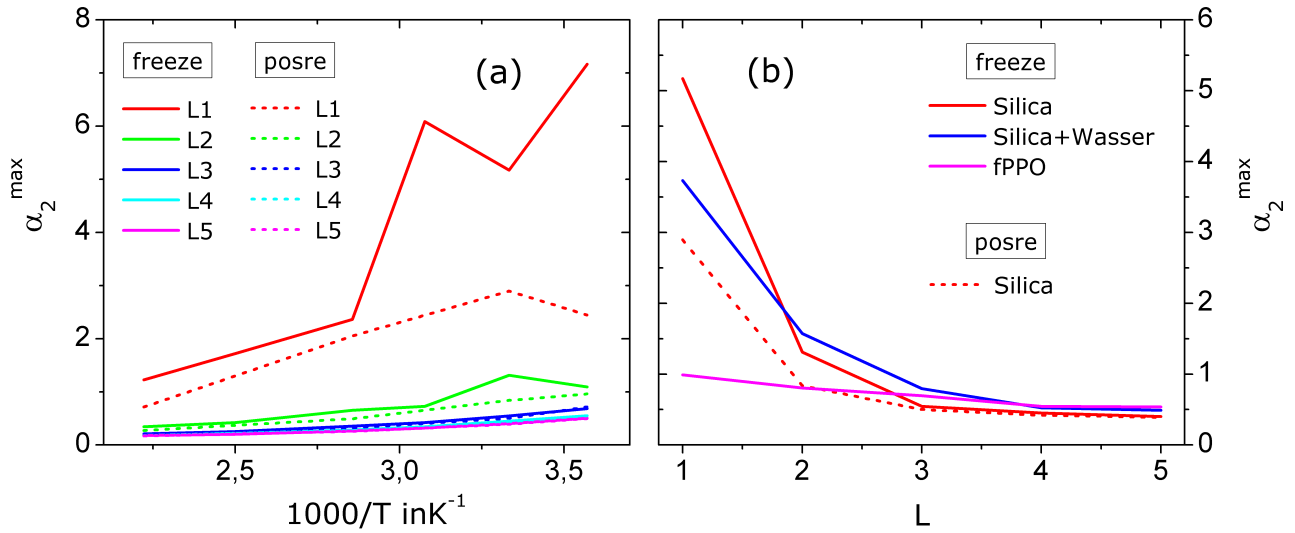


**Abbildung 5.85:** Nicht-Gaussizitätsparameter  $\alpha_2$  von PPO<sub>2</sub> innerhalb der Randschicht L1 für verschiedene Temperaturen als Funktion der Zeit. Das Confinement ist durch eine starre (durchgezogene Linien) bzw. teilmobile (gestrichelte Linien) Silicapore realisiert.



**Abbildung 5.86:** Nicht-Gaussizitätsparameter  $\alpha_2$  für PPO<sub>18</sub>. **(a):** Randschicht in einer reinen Silicapore, einer mit Wasser benetzten Silicapore und einer Pore aus PPO-Glas. Die Matrix ist vollkommen starr (freeze). **(b):** Starre Silicapore bei 300K schichtaufgelöst.

sind eher normalverteilt. Die eingangs in Abb. 5.82 diskutierten Streckungsparameter weisen konsistent mit dieser Argumentation einen für die Silicasysteme signifikant kleineren Wert auf als für die Poren aus fPPO. Der Vergleich des Nicht-Gaussizitätsparameters in der Porenmitte mit dem Wert für Bulkssysteme ergibt einen nahezu identischen Wert in beiden Fällen. Dies ist im Einklang mit dem Verhalten des Streckungsparameters, welcher in der Porenmitte ebenfalls dem Bulkwert nahe kommt. Diese Tatsachen sind weitere Hinweise auf die im Rahmen der in Kap. 5.2 gehäuft auftretenden Indizien eines Oberflächeneffektes im Fall beschränkter Geometrien. Anhaltspunkte für einen inhärenten Confinementeffekt wurden nicht gefunden, die Dynamik in Poren scheint durch die spezifische Wechselwirkung des eingeschlossenen Polymers mit der Porenoberfläche dominiert zu sein. Die an der Porenoberfläche signifikant erhöhte und in



**Abbildung 5.87:** (a): Maximalwert des Nicht-Gaussizitätsparameters als Funktion der inversen Temperatur für PPO<sub>18</sub> innerhalb einer starren (freeze) und teilmobilen (posre) Silicapore. (b):  $\alpha_2^{\max}$  für PPO<sub>18</sub> in verschiedenen Poren bei 300K als Funktion des Abstands zur Wand. Durchgezogene Linien beziehen sich auf starre Poren, gestrichelte auf teilmobile Poren.

Kap. 5.2.1 eingehend untersuchte Dichte ist dabei nicht oder zumindest nicht die alleinige Ursache der zur Wand hin zunehmenden Verlangsamung struktureller Relaxation (s. Kap. 5.2.2) und dem damit einhergehenden Anstieg dynamischer Heterogenitäten.



---

## 6 Fazit

---

Gegenstand dieser Dissertation ist das Studium der Dynamik polymerer Systeme variabler Kettenlänge in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Angewandt wurden hierzu MD Simulationen unter Einsatz der Simulationssoftware Gromacs [11–15]. Die auf Basis quantenchemischer Rechnungen bestimmten und mehrfach validierten Kraftfelder wurden der Literatur entnommen, s. Kap. 3. MD Simulationen ermöglichen die direkte und modellfreie Berechnung aller Observablen. Dies erlaubt insbesondere die Berechnung physikalischer Effekte, die messtechnisch nicht oder nur indirekt zu erfassen sind. So funktioniert beispielsweise für eine Vielzahl experimenteller Methoden aufgrund der Messung integraler Größen keine Ortsauflösung. Weiterhin gestatten Simulationen das Studium reiner Systeme ohne jegliche Verunreinigung. Aufgrund der enormen Entwicklung der Rechenleistung in den vergangenen Jahren, wurden die Simulationsmethoden zunehmend detailreicher und dadurch deutlich realitätsnäher. Heutzutage besitzen MD Simulationen durchaus prädiktiven Charakter und stellen ein Bindeglied zwischen experimentellen und theoretischen Methoden dar.

Die in dieser Arbeit untersuchten Themen, werden nachfolgend in kompakter Form zusammengefasst und die wesentlichen Ergebnisse knapp und übersichtlich dargestellt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Bezug zu aktuellen Fragestellungen in der Forschung. Ebenso steht die Hervorhebung der gegebenen Verknüpfungspunkte zwischen den behandelten Gebieten im Fokus nachfolgender Ausführungen.

### Glasdynamik und segmentelle Relaxation:

Eines der zentralen ungelösten Probleme [2] in der Physik kondensierter Materie ist das Phänomen des Glasübergangs, welches in Kap. 4.1 beschrieben ist. Die Forschung konzentrierte sich in der Vergangenheit auf das Verhalten sogenannter *einfacher Flüssigkeiten*, d.h. atomare bzw. niedermolekulare Systeme aufgebaut aus nahezu kugelsymmetrischen Konstituenten mit vernachlässigbarer Substruktur. Im Fall polymerer Materialien stellt sich die Frage nach der Kettenlängenabhängigkeit dynamischer Observablen, insbesondere der *Glasübergangstemperatur*  $T_g$ . Für diese wurde unter anderem von Fox & Flory ein glatter Verlauf [137, 138, 140–142] vorgeschlagen, wohingegen Cowie & Rössler et al. [148, 149] das Auftreten von 3 linearen Regimen propagieren, welche jeweils das Verhalten einer I: einfachen Flüssigkeit (simple liquid regime), II: unverschlaufenen Kette (Rouse regime) und III: verschlaufenen Kette (entanglement regime) charakterisieren. Um diesen Widerspruch aufzulösen, wurden in Kap. 5.1.1 Glasdynamik und segmentelle Relaxation auf Basis der inkohärenten intermediären Streufunktion (ISF) und der Orientierungsautokorrelationsfunktion (OCF) des Rückgradvektors untersucht. Die Kettenlängenabhängigkeit der daraus extrahierten isokinetischen Temperaturen  $T_{iso}$ , weist einen glatten Verlauf auf, welcher durch die von Dobkowski [142] vorgeschlagene Gl. (5.9) sehr gut beschrieben wird, s. Abb. 5.5. Indikatoren für das Auftreten linearer Regime wurden nicht gefunden, weshalb davon ausgegangen wird, dass das Einsetzen von Rousedynamik bzw. die Ausbildung von Verschlaufungen nicht zu einer drastischen Änderung der segmentellen und damit lokalen Relaxation führt.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante offenbart fragiles Verhalten, hinreichend gut beschreibbar durch ein VFT-Gesetz; Abb. 5.3. Die detailliertere Auswertung innerhalb eines sogenannten Fragilitätsplots lässt erkennen, dass der Fragilitätsindex  $m$  unabhängig vom Polymerisationsgrad  $N$  ist, s. Abb. 5.4. Dieser Sachverhalt ist ein Teilaspekt bei der Überprüfung der von Hodge [154] und Angell et al. [153] vermuteten Korrelation zwischen dem Temperaturverhalten der Zeitkonstanten und dem Verlauf der Relaxationsfunktion als Funktion der Zeit. Konkret wurde von einer Verknüpfung von Fragilitätsindex  $m$  und Streckungsparameter  $\beta$  berichtet. Um dies für den Fall von PPO zu untersuchen, wurden KWW-Funktionen an die gestreckt exponentiellen Korrelationszerfälle angepasst. Hierdurch wurde offensichtlich, dass sich der Streckungsparameter unter Abkühlung zunächst deutlich verringert, schließlich jedoch einen nahezu temperaturunabhängigen Wert annimmt, sobald die Strukturrelaxation klar von den Schwinungen entkoppelt, s. Abb. 5.7. Ein dazu analoges Verhalten findet sich auch bei Druckerhöhung, s. Abb. 5.8 und 5.9. Die so gewonnen Werte  $\beta(N)$  fallen mit zunehmender Kettenlänge ab, d.h. sie weisen eine signifikante Kettenlängenabhängigkeit auf. Durch Vergleich des Fragilitätsindex  $m \neq m(N)$ , welcher unter Variation des Polymerisationsgrades konstant ist, und dem Streckungsparameter  $\beta(N)$ , welcher eine ausgeprägter N-Abhängigkeit zeigt, lässt sich konstatieren, dass die von Hodge und Angell vermutete Korrelation der genannten Größen zumindest für PPO nicht vorliegt.

Zum tiefergehenden Studium der Nicht-Exponentialität wurden in Kap. 5.1.1.2 positionsaufgelöste Relaxationsfunktionen betrachtet, s. Abb. 5.10. Hierdurch ist eine gegenüber dem Kettenzentrum beschleunigte Dynamik der Kettenenden

klar ersichtlich und anhand zugehöriger Zeitkonstanten quantifizierbar, s. Abb. 5.13 und 5.14. Die beobachtete Abnahme des Streckungsparameters mit steigendem  $N$  lässt sich somit teilweise auf die Mittelung über verschiedene intramolekulare Positionen zurückführen. Dass dies allerdings nicht der alleinige Grund für das Absinken in  $\beta(N)$  ist, wird durch Inspektion der positionsaufgelösten Streckungsparameter in Abb. 5.11 sowie insbesondere Abb. 5.7 klar. So zeigt sich auch für diese eine Abnahme mit Erhöhung des Polymerisationsgrades. Da ein intramolekularer Mittelungseffekt als Erklärung für diesen Sachverhalt ausscheidet, kommen somit lediglich intermolekular verschieden mobile Bereiche, sogenannte *dynamischen Heterogenitäten* in Betracht.

Die Frage „Wann wird ein Molekül zu einem Polymer?“ ist eine der zentralen Problemstellungen in der Polymerphysik und die korrespondierende Literatur ist widersprüchlich. Einerseits gehen Sokolov et al. [146, 150] davon aus, dass die Glasübergangstemperatur  $T_g(N)$  genau dann unabhängig von  $N$  wird, wenn das Molekül die Struktur eines Gauß'schen Knäuels aufweist. Andererseits finden Rössler et al [149], dass  $T_g(N)$  für verschlaufte Ketten, d.h. im Entanglement Regime, kettenlängenunabhängig wird. Um zwischen den beiden Vorstellungen zu diskriminieren, wurde das Verhalten der dynamischen Eigenschaften von Polymeren auf die ihnen zugrundeliegenden Struktur zurückgeführt. In Kap. 5.1.1.3 wurde gezeigt, dass der Verlauf der isokinetischen Temperatur  $T_{iso}(N)$ , der Nicht-Exponentialität  $1 - \beta(N)$ , der Dichte  $\rho(N)$  und des charakteristischen Verhältnisses  $C(N)$  sehr gut durch eine verallgemeinerte Dobkowski-Gleichung 5.11 wiedergegeben wird. Die 4 genannten Observablen weisen einen glatten Verlauf auf, welcher zum einen durch einen deutlichen Anstieg im niedermolekularen Bereich und zum anderen durch die Ausbildung eines vom Polymerisationsgrad nahezu unabhängigen Plateaus ab  $N \approx 30$  gekennzeichnet ist, s. Abb. 5.18. Die Korrelation zwischen Dynamik und Struktur wird besonders offensichtlich bei Inspektion der auf den Plateauwert normierten Größen. Der in Abb. 5.19 dementsprechend dargestellte Vergleich zwischen molekulardynamischer Glasübergangstemperatur und dem charakteristischen Verhältnis, zeigt eindrucksvoll die im Rahmen des Messfehlers identische Kettenlängenabhängigkeit der Observablen. Dies impliziert insbesondere, dass  $T_{iso}(N)$  und  $C(N)$  ihre jeweiligen Plateauwerte  $T_{iso,\infty}$  und  $C_\infty$  bei der gleichen Kettenlänge annehmen. Beim Saturieren von  $C_N$  zeigen sich lediglich marginale Anzeichen von Verschlaufungen, welche auch nur allmählich in Form eines stark verzögerten Übergangs von Rouse- zu Reptationsdynamik bei deutlich längeren Ketten an Bedeutung gewinnen, s. Kap. 5.1.3.4. Aufgrund dessen können Verschlaufungen als Ursache für das Saturieren der Glasübergangstemperatur und der Nicht-Exponentialität tendenziell ausgeschlossen werden. Somit lässt sich konstatieren, dass dynamische und strukturelle Eigenschaften linearer Moleküle genau dann ihre  $N$ -Abhängigkeit verlieren, wenn die Kettenkonformation die Statistik eines Gauß'schen Knäuels aufweist. Dieses wichtige Ergebnis ist konform mit experimentellen Hinweisen von Sokolov et al. [146, 150] und beantwortet die eingangs aufgeworfene Frage.

### Dynamische Heterogenitäten:

Aus der Literatur [102, 103] und der soeben geschilderten Analyse segmenteller Relaxationprozesse ist bekannt, dass glasbildende Systeme eine räumlich nicht homogene Dynamik unter Abkühlung aufweisen. Die Abweichung der Teilchenverschiebung von einer Normalverteilung wird durch den Nicht-Gaussizitätsparameter (NGP) quantifiziert. Schober et al. [301] publizierte auf Basis einfacher Flüssigkeiten ein Modell, welches für Zeiten unterhalb der Strukturrelaxation ein Potenzgesetz  $\propto t^{0.5}$  für den Verlauf des NGP vorhersagt. Schober et al. gingen davon aus, dass das Modell und insbesondere auch der Exponent von 0,5 für polymere Systeme valide sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass dies nur für kurze Zeiten gilt. Für intermediäre Zeiten weist der Exponent des dort gültigen Potenzgesetzes einen vom Polymerisationsgrad abhängigen Wert  $< 0,5$  auf, welcher mit zunehmender Kettenlänge absinkt und im Fall großer  $N$  ein Plateau bei  $\approx 0,17$  ausbildet, s. Abb. 5.26 (d). Dieses Verhalten wurde auf mit chemischen Bindungen einhergehende Restriktionen zurückgeführt und in Abb. 5.27 durch Inspektion des positionsaufgelösten NGP validiert.

Ausgehend von unterschiedlichen Definitionen sogenannter hochmobiler Teilchen innerhalb der Literatur [47, 295, 297] wurden in Kap. 5.1.2.1 verschiedene Möglichkeiten zur Mobilitätsbestimmung von Teilchen vorgestellt und verglichen. Die Ergebnisse aus Kap. 5.1.1.2, welche eine beschleunigte Dynamik der Kettenenden zu erkennen geben, wurden in bisherigen Betrachtungen zu heterogener Dynamik vernachlässigt. Um diesen Effekt gezielt untersuchen zu können, wurden Methoden entwickelt, die intramolekular heterogene Mobilitätsverteilung zu eliminieren und gezielt nur intermolekulare Einflüsse zu betrachten; ein bis dato neuartiges Verfahren. Zum Studium der räumlichen Struktur dynamischer Heterogenitäten wurde die Anordnung der mobilen Teilchen im Rahmen einer Clusteranalyse ausgewertet. Konsistent zur Literatur finden sich im Mittel größere Cluster, als dies bei statistischer Verteilung mobiler Teilchen zu erwarten wäre. Die Ergebnisse der von Endgruppen dominierten Selektionsmethoden sind dabei analog den von Endgruppeneffekten bereinigten Selektionsmethoden, woraus die wichtige Erkenntnis gezogen werden kann, dass die intramolekulare Mobilitätsverteilung eine nur untergeordnete Rolle in der Bildung mobiler Cluster spielt, s. Abb. 5.30. Konsistent damit konnte weiterhin gezeigt werden, dass die apparente Kettenlängenabhängigkeit der Clustergröße vollständig auf die Kettenlängen-

---

genabhängigkeit der Glasübergangtemperatur zurückgeführt werden kann.

Um die Kopplung zwischen dynamischer Heterogenität und Strukturrelaxation zu untersuchen, wurden in Kap. 5.1.2.4 die jeweiligen Zeitkonstanten als Funktion der Korrelationszeit segmenteller Relaxation analysiert, s. Abb. 5.34. Hierbei konnte gezeigt werden, dass für die Zeitkonstanten  $\tau_{\alpha 2}$  und  $\tau_{sw}$ , welche räumlich heterogene Dynamik erfassen, ein für alle betrachteten Kettenlängen  $N$ , Drücke  $p$  und Temperaturen  $T$  gültiges Skalierungsgesetz entsprechend Gl. 5.39 auftritt. Dieses im Rahmen dieser Dissertation erstmalig beobachtete Verhalten, wurde unter dem Begriff *Hyperskalierung* zusammengefasst und ermöglicht die Subsumption von  $N$ ,  $p$  und  $T$  in nur einer Variablen: Der Zeitkonstanten  $\tau_s$ . Die Kopplung zwischen  $\tau_i$  und  $\tau_s$  wird durch die Skalierungsparameter  $a_H$  und  $b_H$  beschrieben und es stellt sich heraus, dass  $b_H \approx 0,77$  universell gültig ist. Tatsächlich wurde dieser Wert auch für die 4-Punkt Dichtefluktuation  $\chi_4$  beobachtet. Zudem bestätigen weitergehende Studien in der Arbeitsgruppe an Polyethylenoxid, Polybutadien, und Polydimethylsiloxan das Prinzip der Hyperskalierung, sowie den Wert des universellen Skalierungsparameter  $b_H = 0,77$ , d.h. es handelt sich nicht um eine Materialkonstante der betrachteten PPO-Schmelze.

Die Gegenüberstellung des Konzepts der Hyperskalierung und des von Ngai et al. [105, 106] entwickelten Kopplungsschemas führt zu der Bedingung  $b_H = \beta_s$ . Diese ist aufgrund des konstanten Wertes für  $b_H$  und der in Abb. 5.36 präsentierten Abhängigkeit des Streckungsparameters nicht erfüllt. Das Kopplungsschema ist somit nicht in der Lage das beobachtete Skalierungsprinzip zu erklären.

An diese Betrachtung schließt sich die Überprüfung der von Stanley et al. [100] postulierten Identität hochmobiler Cluster und sich kooperativ reorganisierender Regionen der Adam-Gibbs-Theorie an. Der entsprechend Gl. 5.45 vorausgesagte Zusammenhang zwischen der Zeitkonstante der strukturellen Relaxation und der temperaturnormierten reduzierten Clustergröße erweist sich in Abb. 5.38 als hinreichend gut erfüllt. Hieraus wird unter Berücksichtigung weiterer Literaturdaten von Vogel et al. [47, 111] geschlossen, dass hochmobile Cluster zumindest eine mögliche Realisation sich kooperativ bewogender Regionen darstellen.

#### Analyse von Struktur und Dynamik im Rahmen des Rousemodells:

Zur Analyse polymerspezifischer Dynamik wurden die Rousemoden inspiziert. Für die statische Autokorrelation der Moden ergaben sich für hohe Ordnungen Abweichungen zur theoretischen Vorhersage. Es konnte gezeigt werden, dass die von Kreer et al. [183] unter Berücksichtigung von Persistenzeffekten vorgeschlagene Korrektur eine deutlich bessere Beschreibung der Daten erlaubt, s. Abb. 5.43. Das Rousemodell sagt eine verschwindende Kreuzkorrelation voraus, was jedoch in der Literatur [183] und auch hier nicht bestätigt wurde. Die apparente Abweichung konnte auf einen numerischen Effekt zurückgeführt werden, s. Abb. 5.46. Entgegen der Ansicht von Kreer et al. ist die Orthogonalitätsrelation der Moden nicht verletzt.

Durch Analyse des Relaxationsverlaufs der normierten Autokorrelation zeigt sich zum einen, dass die Korrelation nicht wie im Rousemodell abgeleitet einem einfachen exponentiellen Zerfall folgt, sondern gestreckt exponentiell abnimmt, konsistent mit Literaturdaten [183]. Eine quantitative Beschreibung des Streckungsparameters  $\beta_p$  ist durch das bis dato unbekannte Skalierungsgesetz Gl. (5.53) mit Hilfe der dimensionslosen Kennzahl  $\mathfrak{K} := \tau_p \tau_s^{-1} N_R^{-1}$  in generalisierter Form, d.h. für alle beobachteten Kettenlängen, Temperaturen und Drücke möglich, vgl. Abb. 5.48. Aus der Inspektion der Zeitkonstanten ergibt sich, dass der Verlauf der Zeitkonstanten  $\tau_p$  gut mit dem theoretisch vorhergesagten Abfall  $\propto p^{-2}$  übereinstimmt. Weiterhin wurde gezeigt, dass der monomere Reibungskoeffizient eine Funktion der Kettenlänge ist, welche hinreichend gut durch die Kettenlängenabhängigkeit der Segmentrelaxation wiedergegeben wird. Unter Berücksichtigung von  $\xi = \xi(N)$  skaliert die Rousezeit mit  $N^2$ , vgl. Abb. 5.57. Somit lassen sich die beobachteten Abweichungen auf die funktionale Gestalt des Reibungskoeffizienten  $\xi$  projizieren, d.h. in lediglich einem Parameter subsumieren.

Die Auswertung der mittlere quadratische Verschiebung (MSD) zeigt mit zunehmender Kettenlänge neben reiner Glasdynamik (Regime 0) die Ausbildung von ungestörter Rousedynamik (Regime I) sowie im Bereich langer Ketten erste Anzeichen für Reptationsdynamik im Rahmen von eingezwängter Rousedynamik (Regime II), s. Abb. 5.55. Für die Regime I und II sind Potenzgesetze  $\propto t^{\alpha_R}$ , und  $\propto t^{\alpha_R}$  mit  $\alpha_R = 0,5$  und  $\alpha_R = 0,25$  theoretisch vorausgesagt. Die kettenlängenabhängige Auftragung von  $\alpha_R$  offenbart nach einem deutlichen Abfall des Exponenten im Bereich kurzer Ketten ein Saturieren um  $\alpha_R \approx 0,63$ . Die Diskrepanz zwischen dem beobachtetem Exponenten  $\alpha_R = 0,63$  und dem theoretisch vorhergesagten  $\alpha_R = 0,5$  ist konsistent mit Literaturdaten [330] und wird auf den vermuteten Einfluß von

Glasdynamik zurückgeführt [3]. Die Ausbildung des Plateaus erfolgt bei einer Kettenlänge von  $N \approx 30$ , ab welcher sich auch erste Anzeichen für Verschlaufungen und die damit einhergehende Ausbildung eines weiteren Potenzgesetzes (Regime II) zeigen. Aufgrund dessen darf die Vermutung geäußert werden, dass der im Rousemodell unter der Annahme unendlich langer Ketten abgeleitete Wert  $\alpha_R = 0,5$  auch deshalb nicht angenommen wird, da sich bereits relativ früh bei  $N \approx 30$  Verschlaufungen beginnen auszubilden, welche ein weiteres subdiffusives Regime hervorrufen und die vollständige Ausbildung von reiner und ungestörter Rousedynamik verhindern.

Der Exponent  $\alpha_E$  welcher Regime II charakterisiert, beginnt sich ab  $N \approx 30$  zu etablieren und fällt mit zunehmender Kettenlänge langsam ab, wodurch ein breiter Übergangsbereich von Rouse- zu Reptationsdynamik angezeigt wird. Mit  $N \leq 100$  sind die betrachteten Kettenlängen zu gering um Aussagen über das Grenzwertverhalten von  $\alpha_E(N)$  zu treffen. Jedoch lässt sich zeigen, dass die apparente Breite des in der Literatur als *Protracted Crossover to Reptation Dynamics* [3, 190–193] diskutierten Übergangs zwischen Regime I und II zumindest teilweise das Resultat einer Mittelung über alle Kettensegmente ist. So zeigt sich durch Vernachlässigung der Kettenenden im MSD  $g_{1,z}$  und in der OCF  $F_{2,z}^{OO}$  das Regime II früher und deutlicher als in den korrespondierenden über alle Segmente gemittelten Observablen  $g_1$  und  $F_2^{OO}$ , s. Abb. 5.55 und 5.60. Dies ist auf die hohe Mobilität der Kettenenden zurückzuführen, wodurch selbige von topologischen Zwangsbedingungen in wesentlich geringerem Maße beeinflusst werden als zentrale Segmente. Somit werden durch Mittelung über alle Segmente die Übergänge zwischen den Regimen ausgewaschen, so dass diese sich langsamer voneinander separieren und erst bei größeren  $N$  als voneinander getrennte dynamische Bereiche wahrgenommen werden können.

Es zeigt sich, dass der Übergang von Rouse- zu Reptationsdynamik einen breiten Kettenlängenbereich abdeckt und abhängig von der gewählten Observablen bei unterschiedlichen  $N$  einsetzt sowie verschieden rasch vollzogen wird. So bilden sich in den lokalen Größen  $g_{1,z}$  und  $F_{2,z}$  früh klare Anzeichen von Regime II aus, während diese in den globalen Observablen  $g_3$  sowie  $\tau_R$  (s. Kap. 5.1.3.3) komplett fehlen.

#### Porensysteme:

Eine der grundlegenden und in der aktuellen Forschung [237–239, 241] kontrovers diskutierten Fragen ist: “Wie ändern sich Dynamik und Struktur einer Schmelze im Confinement und auf welche Einflussgrößen kann dies zurückgeführt werden?” Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden Schlitzporen aus verschiedenen Materialien implementiert, s. Kap. 3.2 und mit PPO befüllt. In allen Fällen sind Oszillationen der Massendichte in unmittelbarer Nähe zur Wand erkennbar. Die Amplitude und Reichweite selbiger nimmt mit Abkühlung zu. Zudem geht die inhomogene Massenverteilung an der Oberfläche mit einer Erhöhung der lokalen Dichte innerhalb der Randschicht einher. Durch Variation des Porenmaterial konnte gezeigt werden, dass die Stärke und Reichweite der Dichteoszillationen durch die Präsenz von Wasser an der Porenoberfläche gesenkt werden kann. Ebenso finden sich beim Übergang von Silica zu PPO-Glas geringere Fluktuationen in der Dichte. Aufgrund der Tatsache, dass diese aber auch für PPO-Glas, d.h. für ein chemisch neutrales Wandmaterial beobachtbar sind, macht deutlich, dass es sich dabei um einen generischen Confinementeffekt handelt.

Die Analyse der Dynamik auf Basis der ISF und OCF zeigt eine deutliche Verlangsamung der Strukturrelaxation mit sinkendem Abstand zur Silicawand. Zudem offenbaren die schichtaufgelöst ermittelten Zeitkonstanten eine Änderung des Temperaturverhaltens der segmentellen Relaxation. Während die Dynamik fernab der Wand eine zu Bulkssystemen analoge Temperaturabhängigkeit aufweist und einem VFT-Gesetz folgt, gehorcht selbige innerhalb der Randschicht einem Arrhenius-Gesetz, s. Abb. 5.67. Der damit assoziierte Wechsel des Relaxationsmechanismus wird mit einer starken Bindung von PPO an die Silicawand begründet, wodurch die Dynamik in der Randschicht durch das Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen und somit durch thermisch aktivierte Sprungprozesse dominiert wird. Im Einklang mit dieser Vorstellung finden sich für eine Wand aus PPO-Glas, welche eine geringeren Wechselwirkung mit der Polymerschmelze besitzt, aufgrund der schwächeren Bindung der Schmelze an die Wand, keine die Relaxation dominierenden Sprungprozesse. Das Verhalten gehorcht für PPO-Glas folglich einem VFT-Gesetz. Die für die Silicasysteme innerhalb der Randschicht bestimmte Aktivierungsenergie  $E$  wächst mit steigender Kettenlänge an, s. Abb. 5.68 (b). Dies lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass aufgrund der Konnektivität im Fall langer Ketten zur Relaxation eines Segments auch intramolekular, d.h. entlang der linearen Sequenz benachbarte Kettensegmente bewegt werden müssen.

Um der Frage nachzugehen, ob die Verlangsamung der Strukturrelaxation in der Nähe der Wand auf einen Dichteeffekt zurückgeführt werden kann, wurde die Korrelationszeit in der Porenmitte und der Randschicht über  $T\rho^{-\gamma}$  aufgetragen. Anhand dieser von Casalini [352–355] vorgeschlagenen und für PPO im Bulk validierten Methode (s. Abb. 5.70) wird deutlich, dass die zum Porenrand hin zunehmende Dichte den Anstieg der Relaxationszeit nicht vollständig erklären kann

---

Abb. 5.72. So wird die spezifische Wechselwirkung der Schmelze mit der Wand als für die dort starke Verlangsamung der Strukturrelaxation maßgebend angesehen. Diese Vorstellung ist insbesondere konsistent mit dem Befund eines von der Oberflächenbeschaffenheit abhängigen Relaxationsprozesses, dessen Temperaturverlauf mit steigender Nähe zur Wand zunehmend von thermisch aktivierten Prozessen dominiert wird.

Die Inspektion der Streckungsparameter offenbart eine mit zunehmender Wandnähe ansteigende Nicht-Exponentialität. Konsistent mit vorangegangenen Beobachtungen zeichnen sich für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchenverschiebung Sprungcharakteristika ab, wobei die typische Sprungweite dem intramolekularen Sauerstoff-Sauerstoff Abstand entspricht, d.h. die Kette bewegt sich bevorzugt entlang ihres primitiven Pfads. Für chemisch neutrale Poren aus PPO-Glas ist dieser Bewegungsprozess aufgrund der dort schwächeren PPO-Wand Wechselwirkung unterdrückt und die Dynamik ist wesentlich homogener.

---

## 7 Anhang

---

### 7.1 Fehlerabschätzungen

---

Nachfolgend werden Fehlerquellen benannt und ihr Einfluss analysiert. Hierbei wird zunächst auf die Validität der zugrundegelegten Kraftfelder eingegangen. Weiterhin werden die notwendigen Näherungen beim iterativen Lösen der gekoppelten Newton'schen Differentialgleichungen betrachtet. Obwohl dieser Abschnitt einen kritischen Blick auf die verwendete Methodik einnimmt und stellenweise auf den ersten Blick eventuell sogar Zweifel an der Validität molekulardynamischer Simulationen aufwirft, wird diese Sichtweise ganz bewusst gewählt, um dem Leser die Grenzen in der MD klar aufzuzeigen.

---

#### 7.1.1 Kraftfelder

---

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, ist die zeitliche Entwicklung eines Vielteilchensystems gegeben durch die Schrödinger-Gleichung. Die Abbildung der quantenmechanischen Beschreibung auf klassische Bewegungsgleichungen ist nur unter den in Kap. 2.2 angegebenen Näherungen möglich. Aufgrund dieser Näherungen welche unter anderem die Vernachlässigung jeglicher elektronischer Dynamik impliziert kann beispielsweise das Knüpfen oder Brechen von chemischen Bindungen nicht beschrieben werden. Allerdings sind diese Vorgänge bei den hier betrachteten Systemen aufgrund entsprechend hoher Bindungsenergien von außerordentlich geringer Relevanz, sodass die daraus resultierenden Fehler vernachlässigt werden können. Als signifikante Fehlerquelle ist die zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichungen (2.12) und (2.13) verwendete Methode zu nennen. In der Regel werden diese Gleichungen mit Hilfe von Störungsrechnung nach Möller-Plesset (MP) oder Dichtefunktionaltheorie (DFT) gelöst. Im vorliegenden Fall von PPO wurde Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) angewandt, welche zwar mit  $\mathcal{O}(N^2)$  einen beherrschbaren Rechenaufwand garantiert, jedoch in der Genauigkeit limitiert ist. Weiterhin ist anzumerken, dass bei der Entwicklung von Polymerkraftfelder für die Berechnung der Energielandschaft niemals die Wechselwirkung zwischen langkettigen Polymeren betrachtet wird, sondern die von niedermolekularen Oligomeren. So wurden im vorliegenden Fall PPO<sub>2</sub> und PPO<sub>3</sub> quantenmechanisch so betrachtet und parametrisiert, dass eine Extrapolation auf beliebige Kettenlängen möglich ist. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da langkettige Moleküle einen nicht handhabbaren Rechenaufwand darstellen.

Die durch quantenmechanische Rechnungen gewonnene Energiehyperfläche wird durch verschiedene intra- und intermoleküle Wechselwirkungen innerhalb eines klassischen Bildes modelliert. Die zur Modellierung verwendeten Funktionen wirken sich signifikant auf die Güte des Kraftfeldes, sowie auf den Rechenaufwand aus. Ein Überblick über gängige Kraftfeldstrukturen findet sich beispielsweise in der Anleitung des verwendeten Simulationspackets *Gromacs* [24]. Gemessen an den im Bereich der Polymerphysik üblicherweise verwendeten Kraftfelder, zeichnet sich das von Smith et al. [33] entwickelte und in dieser Arbeit zugrundegelegte Modell durch ein hohes Maß an Detailtreue aus und erlaubt eine realitätsnahe Beschreibung von PPO.

Nachfolgend werden 2 Aspekte in der Struktur von Kraftfeldern gesondert diskutiert, zum einen die sogenannten Mischungsregeln, welche die Parametrisierung ungebundener Wechselwirkung betreffen, zum anderen wird die Reichweite von ungebundenen Wechselwirkungen analysiert. Abgeschlossen wird der Abschnitt mit Betrachtungen zu den in Kap. 2.1 gemachten Näherungen, welche zu Diskretisierungsfehlern beim iterativen Lösen der Newton'schen Bewegungsgleichungen führen.

---

#### 7.1.2 Mischungsregeln

---

In Kapitel 2.2 wurden das Buckingham Potential und das Lennard-Jones Potential zur näherungsweisen Beschreibung quantenmechanischer Restwechselwirkungen angeführt. Häufig finden sich in der Literatur die zugehörigen Parameter lediglich für den homonuklearen Fall. Mit Hilfe sogenannter Kombinationsregeln [24] lassen sich daraus die Parameter



für die Wechselwirkung unterschiedlicher Atomsorten bestimmen. Für Buckingham Potentiale gilt:

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \sqrt{A_{ii}A_{jj}} \\ B_{ij} &= \frac{1}{2} (B_{ii} + B_{jj}) \\ C_{ij} &= \sqrt{C_{ii}C_{jj}} \end{aligned} \quad (7.1)$$

Falls Lennard-Jones Potentiale zugrundeliegen:

$$\begin{aligned} C_{ij}^{(6)} &= \sqrt{C_{ii}^{(6)}C_{jj}^{(6)}} \\ C_{ij}^{(12)} &= \sqrt{C_{ii}^{(12)}C_{jj}^{(12)}} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Im Falle einer Parametrisierung der Lennard-Jones Potentiale durch  $\sigma$  und  $\epsilon$  ergeben sich die Lorentz-Berthelot Regeln:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \end{aligned} \quad (7.3)$$

Die hier angegebenen Näherungen finden breite Anwendung innerhalb der MD Gemeinschaft, ihre Validität kann nicht pauschal charakterisiert werden, sondern ist im Einzelfall durch explizite Bestimmung der Kreuzterme mittels quantenchemischer Rechnungen zu beurteilen.

### 7.1.3 Cut-off Radien

Die Berechnung ungebundener Wechselwirkungen wird im Rahmen der Simulationssoftware *Gromacs* [15] mit Hilfe sogenannter *cut-off Radien*  $r^{cut}$  kontrolliert. Es können 3 verschiedene cut-off Radien definiert werden:

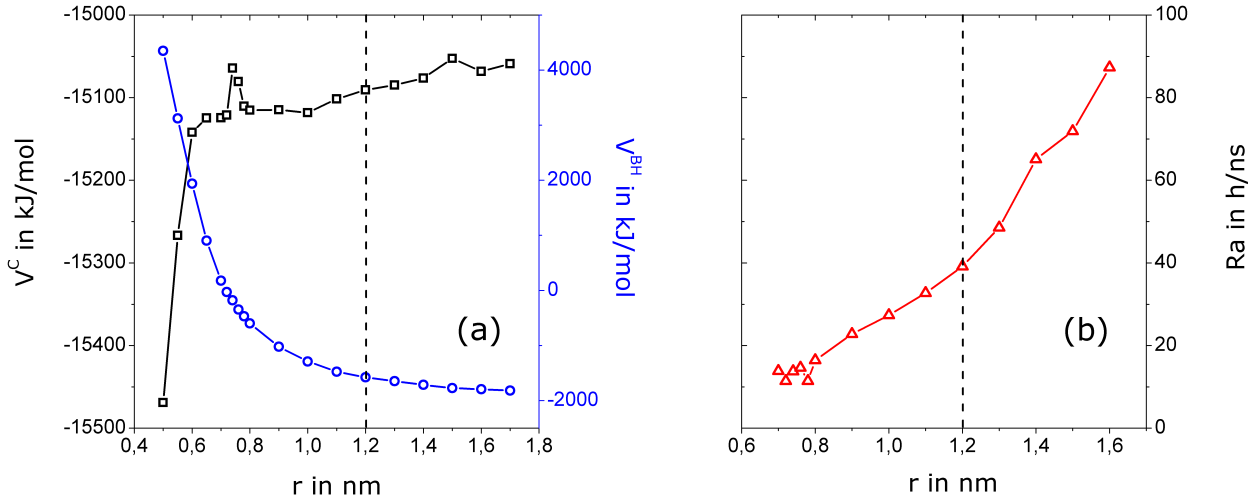
- $r_{list}^{cut}$  (Grenze der Nachbarliste)
- $r_{coulomb}^{cut}$  (Berechnung der Coulomb Wechselwirkung im Ortsraum)
- $r_{vdw}^{cut}$  (Berechnung von Lennard-Jones bzw. Buckingham Wechselwirkung)

Diese Radien beschreiben bis zu welcher Distanz ungebundene Wechselwirkungen berechnet werden, d.h. ist ein Teilchen  $i$  von einem Teilchen  $j$  weiter entfernt als  $r^{cut}$ , so übt es keinen Einfluss auf  $j$  aus. Die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung bildet hierbei eine Ausnahme, da Beiträge für  $r > r_{coulomb}^{cut}$  durch *Particle Mesh Ewald* nicht abgeschnitten, sondern indirekt berücksichtigt werden. Für die Qualität von Simulationen ist die korrekte Wahl der cut-off Radien sehr wichtig, da im Fall zu geringer  $r^{cut}$  Wechselwirkungen unzureichend genau berechnet werden und im Fall zu großer  $r^{cut}$  die Rechenzeit nicht mehr handhabbar ist. Die Wahl der 3 Radien ergibt sich somit als Kompromiss aus akzeptabler Rechenzeit und dem damit einhergehenden Fehler. Abbildung 7.1 (a) zeigt das in Kap. 2.2 durch Gl. (2.19) eingeführte Coulomb Potenzial  $V^C$ , sowie das in Gl. (2.20) beschriebene Buckingham Potenzial  $V^{BH}$  als Funktion von  $r$ , beispielhaft für ein System aus 48 PPO-Ketten der Länge  $N = 9$  bei  $T = 450K$  und  $p = 1bar$ . Hierbei gilt:

$$r := r_{list}^{cut} = r_{coulomb}^{cut} = r_{vdw}^{cut} \quad (7.4)$$

$V^C$  und  $V^{BH}$  saturieren mit wachsendem cut-off Radius. Im Gegensatz dazu zeigt sich in (b) unter Vergrößerung von  $r$  ein deutlicher Anstieg im Rechenaufwand  $Ra$ . Der cut-off Radius wurde mit  $r = 1,2nm$  so gewählt, dass die ungebundenen Wechselwirkungen hinreichend präzise berechnet werden und sich der Rechenaufwand innerhalb eines erträglichen Rahmens bewegt.





**Abbildung 7.1:** (a) Coulomb Potenzial  $V^C$  und Buckingham Potenzial  $V^{BH}$  als Funktion des durch Gl. (7.4) definierten Abstands  $r$ . (b) Performanz in Abhängigkeit des cut-off Radius. Jeweils gestrichelt eingezeichnet ist der für die Simulation von PPO verwendete cut-off von  $r = 1,2$  nm. System: PPO<sub>9</sub>,  $T = 450$  K,  $p = 1$  bar.

#### 7.1.4 Diskretisierungsfehler

Der sich durch die Diskretisierung ergebende Fehler lässt sich durch eine Taylorentwicklung um die Zeitpunkte  $t_n + \delta t$  und  $t_n - \delta t$  bestimmen:

$$x(t_n + \delta t) = x(t_n) + \frac{dx(t_n)}{dt} \delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t_n)}{dt^2} \delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3x(t_n)}{dt^3} \delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (7.5)$$

$$x(t_n - \delta t) = x(t_n) - \frac{dx(t_n)}{dt} \delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t_n)}{dt^2} \delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3x(t_n)}{dt^3} \delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (7.6)$$

Einsetzen in Gl. (2.5) ergibt für die Beschleunigung:

$$\left[ \frac{d^2x}{dt^2} \right]_n = \frac{v(t_n) - v(t_{n-1})}{\delta t} = \frac{x(t_{n+1}) - 2x(t_n) + x(t_{n-1}))}{\delta t^2} = \frac{d^2x(t_n)}{dt^2} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (7.7)$$

Fehler in der Beschleunigung und dem daraus berechneten Ort (s. Gl. (2.6)) sind somit von der Ordnung  $\mathcal{O}(\delta t^2)$ .

Für die Geschwindigkeit ergibt sich nach Gl. (2.4) ein linear mit  $\delta t$  skalierender Fehler:

$$\left[ \frac{dx}{dt} \right]_n = \frac{x(t_{n+1}) - x(t_n)}{\delta t} = \frac{dx(t_n)}{dt} + \mathcal{O}(\delta t) \quad (7.8)$$

Unter Verwendung des zentralen Differentialquotienten reduziert sich der Fehler auf  $\mathcal{O}(\delta t^2)$  entsprechend:

$$\left[ \frac{dx}{dt} \right]_n = \frac{x(t_{n+1}) - x(t_{n-1}))}{2\delta t} = \frac{dx(t_n)}{dt} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (7.9)$$

---

## 7.2 Analysemethoden

---

Nachfolgend sind einige der verwendeten Observablen zur Charakterisierung von Struktur und Dynamik theoretisch abgeleitet. Konkret wird die wahrscheinlich wichtigste und am häufigsten verwendete Größe zur Beschreibung der Struktur eines System, die sogenannte *radiale Paarverteilungsfunktion* eingeführt. Ebenso wird die zur Beschreibung von Dynamik häufig verwendete *inkohärente intermediäre Streufunktion* abgeleitet und auf den Zusammenhang zwischen Paarverteilungs- und Streufunktion eingegangen. Da diese Methoden geläufige Werkzeuge zur Analyse von Struktur und Dynamik darstellen und innerhalb der Standardliteratur [139, 155, 157] ausführlich beschrieben werden, sind diese im Rahmen dieser Arbeit lediglich knapp und exemplarisch beschrieben. Eine in wissenschaftlichen Puplicationen sehr häufig verwendete Größe zur Quantifizierung der Abweichung einer Verteilung von der Normalverteilung, ist der sogenannte *Nicht-Gaussizitätsparameter*  $\alpha_2$ . Obwohl dieser Parameter weit verbreitet ist, findet sich ein Verweis auf eine mathematisch fundierte Rechtfertigung für selbigen nur selten, weshalb diese hier kurz dargelegt wird.

---

### 7.2.1 Radiale Paarverteilungsfunktion

---

Weiche Materie zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass sie lediglich ein gewisses Maß an Nahordnung ausbildet, jedoch keinerlei Fernordnung vorweist. Der Begriff der *Ordnung* setzt eine Definition von *Struktur* voraus, welche mit Hilfe der *Paarkorrelationsfunktion*  $g(\vec{r})$  definiert wird [356]. Hierbei gibt  $g(\vec{r})d^3\vec{r}$  die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ausgehend von einem Teilchen  $i$  ein weiteres Teilchen  $j$  im Volumenelement  $d^3\vec{r}$  am Ort  $\vec{r}$  befindet.  $g(\vec{r})$  setzt sich aus 2 Anteilen zusammen:

$$g(\vec{r}) = \underbrace{\delta(\vec{r})}_{i=j} + \underbrace{\tilde{g}(\vec{r})}_{i \neq j} \quad (7.10)$$

Die Paarkorrelationsfunktion ist gegeben durch die Korrelationsfunktion der Dichte

$$g(\vec{r}) = \frac{\langle \rho(\vec{r})\rho(0) \rangle}{\tilde{\rho}} \quad (7.11)$$

wobei  $\rho(\vec{r})$  die lokale Teilchendichte am Ort  $\vec{r}$  und  $\tilde{\rho}$  die mittlere Teilchendichte ist. Entsprechend obiger Forderung ist  $g(\vec{r})$  eine Wahrscheinlichkeitsdichte.

Im Fall isotroper Systeme entfällt die Richtungsabhängigkeit und es gilt:

$$g(\vec{r}) = g(r) \quad (7.12)$$

$g(r)$  wird *radiale Paarverteilungsfunktion* genannt.

Die Anzahl der Teilchen innerhalb einer Kugel mit Radius  $r$  ergibt sich entsprechend durch Integration von  $g(r)$  zu:

$$N(r) = 4\pi\tilde{\rho} \int_0^r g(r')dr' \quad (7.13)$$

Im Fall molekularer Systeme lässt sich differenzieren zwischen Beiträgen von Atomen innerhalb eines Moleküls (intra-molekular) und Beiträgen von Atomen aus 2 verschiedenen Molekülen (intermolekular), entsprechend Gl. (7.10) gilt allgemein:

$$g(r) = g_{intra}(r) + g_{inter}(r) \quad (7.14)$$

Ein typischer Verlauf [357] der *radiale Paarverteilungsfunktion*  $g(r)$  in einer Flüssigkeit zeigt, aufgrund von Volumenausschluss, für kleine Abstände  $g(r) \approx 0$ . Mit zunehmendem Abstand  $r$  steigt  $g(r)$  an und bildet ein Maximum im Abstand  $r = r^{1st}$  aus, welcher somit die mittlere Entfernung zwischen 2 direkt benachbarten Teilchen definiert<sup>1</sup>. Für größere Abstände treten weitere, jedoch zunehmend unscharfe Maxima bei  $r = r^{2nd}$  (Abstand zu übernächstem Nachbar) usw. auf. Im Limes großer Abstände konvergiert  $g(r)$  gegen 1, da keine langreichweitige Korrelation und somit keine Fernordnung besteht.

Die statische Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  ist durch Fouriertransformation mit dem Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  verknüpft. Im allgemeinen, dynamischen Fall ist die zeitabhängige Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r}, t)$  mit der intermediären Streufunktion  $S(\vec{q}, t)$  entsprechend Gl. (7.20) gekoppelt.

---

<sup>1</sup> 1<sup>st</sup> neighbor shell

## 7.2.2 Inkohärente intermediäre Streufunktion

Im Rahmen der Streutheorie [155, 358] ergibt sich die Streuamplitude durch Überlagerung der von den Orten  $\vec{r}_i$  gestreuten Wellen zu:

$$C(\vec{q}, t) = \sum_{i=1}^N \exp(-i\vec{q}\vec{r}_i(t)) \quad (7.15)$$

Die *intermediäre Streufunktion*  $S(\vec{q}, t)$  ist definiert über die zeitliche Korrelation der Streuamplitude:

$$S(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle C(\vec{q}, t_0 + t) C^*(\vec{q}, t_0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp[-i\vec{q}(\vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_j(t_0))] \rangle \quad (7.16)$$

Unter der Annahme eines ergodischen Systems ist  $S(\vec{q}, t)$  unabhängig von  $t_0$ , weshalb im Folgenden o.B.d.A.<sup>2</sup>  $t_0 = 0$  betrachtet wird. Durch den Übergang zu einer kontinuierlichen Darstellung ergibt sich für die Streuamplitude<sup>3</sup>:

$$C(\vec{q}, t) = \int_V [\rho(\vec{r}, t) - \bar{\rho}] \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (7.17)$$

Für die intermediäre Streufunktion folgt entsprechend Gl. (7.16):

$$S(\vec{q}, t) = \frac{1}{\bar{\rho}} \int_V [\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(0, 0) \rangle - \bar{\rho}^2] \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (7.18)$$

Durch Umschreiben der Dichtekorrelationsfunktion mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion

$$\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(0, 0) \rangle = \bar{\rho} g(\vec{r}, t) \quad (7.19)$$

ergibt sich

$$S(\vec{q}, t) = \int_V [g(\vec{r}, t) - \bar{\rho}] \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (7.20)$$

Im Fall isotroper Systeme kann o.B.d.A.  $\vec{q} = q\vec{e}_z$  gewählt werden, wodurch  $\vec{q}\vec{r} = qr \cos \theta$  folgt. In Kugelkoordinaten ergibt sich:

$$\begin{aligned} S(q, t) &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi [g(r, t) - \bar{\rho}] \exp(-iqr \cos \theta) r^2 \sin \theta \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta [g(r, t) - \bar{\rho}] \exp(-iqr \cos \theta) 2\pi r^2 \sin \theta \end{aligned} \quad (7.21)$$

Durch Substitution  $\lambda \equiv \cos \theta \rightarrow d\lambda = -\sin \theta d\theta$  ergibt sich weiter:

$$S(q, t) = \int_0^\infty dr 2\pi r^2 [g(r, t) - \bar{\rho}] \int_1^{-1} \exp(iqr\lambda) d\lambda \quad (7.22)$$

Das Integral über  $\lambda$  lässt sich leicht ausführen<sup>4</sup> und es folgt:

$$S(q, t) = \int_0^\infty \frac{\sin(qr)}{qr} [g(r, t) - \bar{\rho}] 4\pi r^2 dr \quad (7.23)$$

<sup>2</sup> Ohne Beschränkung der Allgemeinheit

<sup>3</sup> Streuung tritt nur bei Dichteunterschieden auf. Aus diesem Grund werden die Dichtefluktuationen  $\rho(\vec{r}, t) - \bar{\rho}$  betrachtet. Hierbei ist  $\bar{\rho}$  die mittlere Dichte (s. Kap. 7.2.1).

<sup>4</sup>

$$-\int_1^{-1} d\lambda \exp(iqr\lambda) = \frac{i}{qr} \exp(iqr\lambda) \Big|_1^{-1} = \frac{i}{qr} [\cos(-qr) + i \sin(-qr) - \cos(qr) - i \sin(qr)] = 2 \frac{\sin(qr)}{qr}$$

Wobei die Symmetrie der trigonometrischen Funktionen,  $\cos(-x) = \cos(x)$  und  $\sin(-x) = -\sin(x)$ , ausgenutzt wurde.

Es zeigt sich somit, dass die intermediäre Streufunktion  $S(q, t)$  durch Fouriertransformation aus der radialen Paarverteilungsfunktion  $g(r, t)$  hervorgeht.

Werden in Gl. (7.16) nur Beiträge zur Streuung mit  $i = j$  berücksichtigt, so ergibt sich die sogenannte *inkohärente intermediäre Streufunktion*  $F_S(q, t)$  für Systeme mit einer diskreten Verteilung an Steuzentren im isotropen Fall zu:

$$F_S(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1} \frac{\sin(q\Delta r_i)}{q\Delta r_i} \quad (7.24)$$

mit  $\Delta r_i = |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|$  als Verschiebung des Teilchens  $i$  im Zeitintervall  $t$ .

Anhand der Korrelationsfunktion  $F_S(q, t)$  lässt sich die translative Bewegung<sup>5</sup> von Teilchen beobachten. Falls keine Bewegung innerhalb des Zeitintervalls  $t$  stattfand gilt  $F_S(q, t) = 1$  (perfekte Korrelation), entsprechend gilt  $F_S(q, t) < 1$  je weiter die Teilchen sich im Mittel bewegen. Der Betrag des Streuvektors gibt hierbei die charakteristische Längenskala  $r_c$  an, auf der Bewegung gemessen wird  $|\vec{q}| = q = \frac{2\pi}{r_c}$ .

### 7.2.3 Nicht-Gaussizitätsparameter

Im Folgenden wird eine durch Rahman [109] populär gewordene Möglichkeit zum Quantifizieren der Abweichung einer Verteilung

$$G(\vec{r}, t) = \left( \frac{1}{4\pi\rho(t)} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left( -\frac{\vec{r}^2}{4\rho(t)} \right) \quad (7.25)$$

bezüglich einer Normalverteilung vorgestellt.

Aus der Definition von  $G(\vec{r}, t)$  ergibt sich unmittelbar<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}^2 \rangle &= 6\rho(t) \\ \langle \vec{r}^{2n} \rangle &= C_n \langle \vec{r}^2 \rangle^n \\ C_n &= (2n+1)!!/3^n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (7.26)$$

Abweichungen von  $G(\vec{r}, t)$  können somit durch folgende Funktionen dargestellt werden:

$$\alpha_n(t) = \frac{\langle \vec{r}^{2n} \rangle}{C_n \langle \vec{r}^2 \rangle^n} - 1 \quad (7.27)$$

Im Fall von Abweichungen zur Normalverteilung gilt:

$$\alpha_n(t) \neq 0, \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (7.28)$$

Diese Methode der Quantifizierung von Abweichungen gegenüber einer Gaußverteilung findet innerhalb der Physik weicher Materie breite Anwendung, beispielsweise im Rahmen der Analyse der Van Hove Korrelationsfunktion [108]. In vielen Fällen ist die Kenntniss des ersten Störparameters  $\alpha_2$  ausreichend, weshalb dieser in der Literatur oft auch *Nicht-Gaussizitätsparameter* bezeichnet wird. Aus Gl. (7.27) folgt unmittelbar:

$$\alpha_2(t) = \frac{3 \langle \vec{r}^4 \rangle}{5 \langle \vec{r}^2 \rangle^2} - 1 \quad (7.29)$$

<sup>5</sup> Drehbewegungen können mit Hilfe sogenannter *Orientierungsautokorrelationsfunktionen* beschrieben werden.

<sup>6</sup> Hierbei ergibt sich die sogenannte Doppelfakultät zu  $(2n+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1) \cdot (2n+1)$ .

### 7.3 Anpassen von $F_2^{OO}$

Die in Kapitel 5.1.1.1 diskutierten Korrelationsfunktionen  $F_S(q, t)$  und  $F_2(t)$  lassen sich in guter Näherung durch eine KWW-Funktion (5.10) interpolieren. Dies trifft für die Korrelationsfunktion des Rückgratvektors  $F_2^{OO}(t)$  nur begrenzt zu, da diese für lange Ketten ein Potenzgesetz im Langzeitbereich ausbildet. Dieses Potenzgesetz wird im Rahmen des Rousemodells mit  $F_2^{OO}(t) \propto t^{-1}$  angegeben. In Abb. 7.2 (a),(b) sind am Beispiel von PPO<sub>100</sub> Korrelationsdaten für  $F_S(q, t)$  und  $F_2^{OO}(t)$  bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. In (a) ist bei linearer Auftragung von  $F_2^{OO}(t)$  die Ausbildung des erwarteten Potenzgesetzes nur schwer zu erkennen. Hingegen ist bei logarithmischer Darstellung von  $F_2^{OO}(t)$  in (b) das Potenzgesetz klar ersichtlich. Als Vergleich sind ebenfalls Streudaten  $F_S(q, t)$  aufgeführt, welche über den gesamten Zeitbereich einen gestreckt exponentiellen Zerfall aufweisen. Der Punkt bis zu dem sich  $F_2^{OO}(t)$  noch durch eine KWW-Funktion beschreiben lässt, kann durch Auftragen der Daten gemäß (b) für jede Kombination  $N, T, p$  bestimmt werden. Alternativ lassen sich Abweichungen von einem gestreckt exponentiellen Verhalten elegant durch Auftragen der logarithmierten Funktionswerte erkennen. Unter Annahme einer KWW-Funktion gemäß Gl. (5.10) gilt:

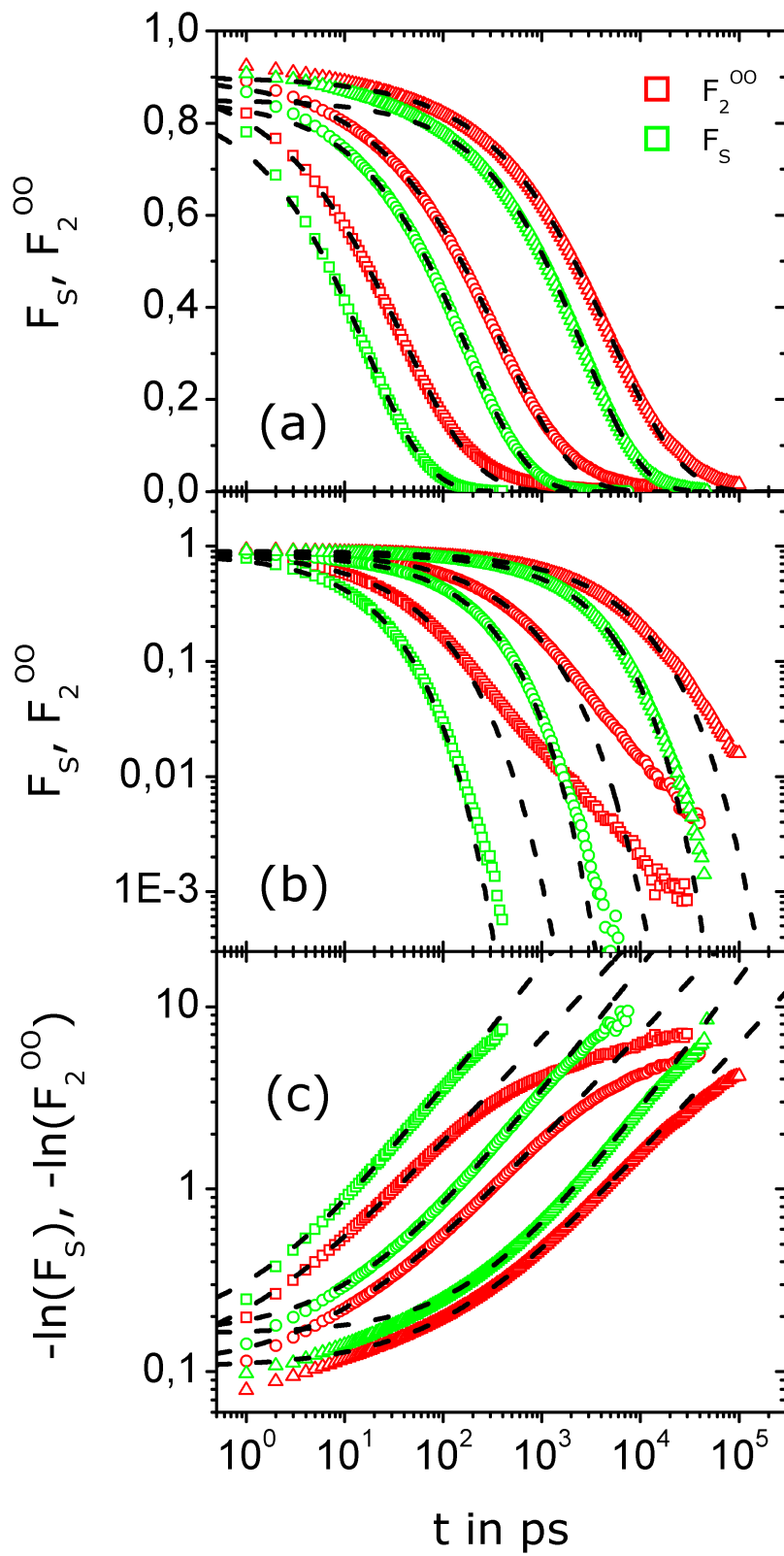
$$-\ln(KWW) = -\ln \left( A \cdot \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \right] \right) = -\ln A + \left( \frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \quad (7.30)$$

Dies entspricht bei doppeltlogarithmischer Auftragung im Langzeitbereich nach Gl. (7.31) einer Geraden mit Steigung  $\beta$ .

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} \log_{10} [-\ln(KWW)] &= \log_{10} [-\ln A] \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \log_{10} [-\ln(KWW)] &= \beta \cdot \log_{10} t - \beta \cdot \log_{10} \tau \end{aligned} \quad (7.31)$$

Abb. 7.2 (c) zeigt die logarithmierten Korrelationsdaten. Für die Streudaten zeigt sich im Langzeitlimit eine Gerade mit Steigung  $\beta$ , wohingegen für den Rückgratvektor deutliche Abweichungen erkennbar sind. Die aus (b), (c) bestimmten unteren Grenzen für die Anpassung einer KWW-Funktion ergeben sich zu  $F_2^{OO}(t) \approx 15\%$ . Im Fall der Streudaten existiert eine solch untere Grenze nicht. Die gestrichelt eingezeichneten Kurven in Abb. 7.2 stellen entsprechend angepasste KWW-Funktionen dar.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich bei tiefen Temperaturen unabhängig von der Kettenlänge folgende Amplituden im Fall von  $F_S(q, t)$  und  $F_2^{OO}(t)$  ergeben:  $A(F_S) = 0,85$ ,  $A(F_2^{OO}) = 0,90$ . Um die Qualität der Anpassung von Gl. (5.10) zu optimieren wurden die so ermittelten Amplituden festgehalten. Dies ist insbesondere im Hochtemperaturbereich relevant, da dort aufgrund der Überlagerung von Schwingungsabfall und Strukturrelaxation die Bestimmung des reinen Streckungsparameters diffizil ist.



**Abbildung 7.2:** (a), (b) Inkohärente intermediäre Streufunktion  $F_s(q, t)$  und Orientierungsautokorrelationsfunktion  $F_2^{OO}(t)$  für PPO<sub>100</sub> bei verschiedenen Temperaturen. (c) Logarithmierte Funktionswerte für  $F_s(q, t)$  und  $F_2^{OO}(t)$ . Die gestrichelten Linien stellen jeweils an die Daten angepasste KWW Funktionen nach Gl. (5.10) dar, siehe Text für Details.

---

## 7.4 Systemabsturz und Datenverlust

---

Während der Arbeiten an dieser Dissertation kam es  $\sim 1,5$  Jahre nach Beginn der Forschung zu einem Hardware bedingten Datenverlust. Hierdurch wurden trotz mehrfach redundant gesicherter Systeme alle Simulationsdaten (Trajektorien) vernichtet und mussten erneut aufgesetzt werden.

*“Only wimps use tape backup: real men just upload their important stuff on ftp, and let the rest of the world mirror it.”*

Linus Benedict Torvalds, Usenet [359], 1996

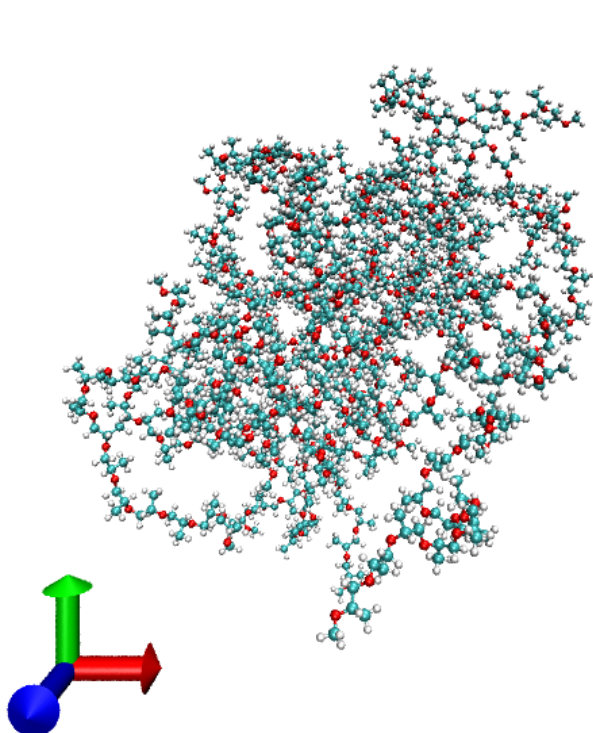
Die aus den erneut simulierten Systemen extrahierten Observablen (Zeitkonstanten, Streckungsparameter, etc.) stimmen mit den aus vorangegangenen Simulationen extrahierten Observablen in guter Näherung überein. Dieser Befund ist ein Beleg dafür, dass die betrachteten Systeme auf der durch Simulationen zugänglichen Zeitskala ergodisch sind. Die Daten sind somit insbesondere reproduzierbar.

---

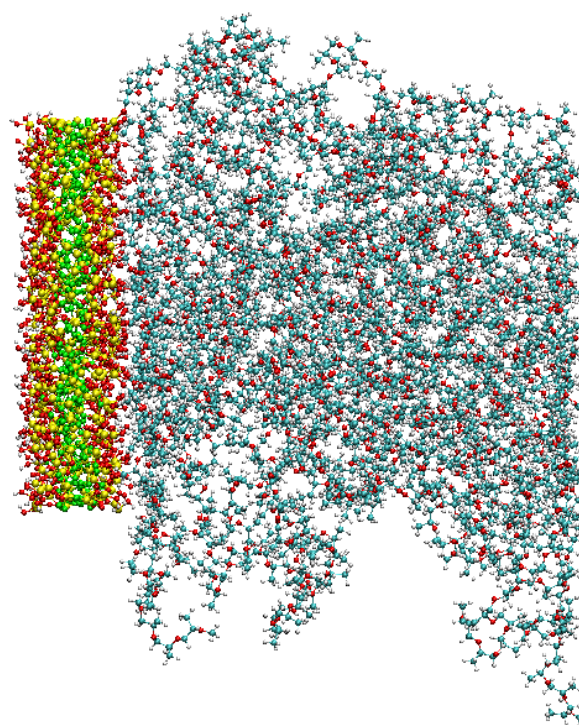
## 7.5 Ergebnisse: Zusatzmaterial

---

In diesem Kapitel sind ergänzende Grafiken und erläuternde Texte zu Kapitel 5 aufgeführt. Die Reihenfolge der Abbildungen ergibt sich hierbei durch die Gliederung von Kap. 5.

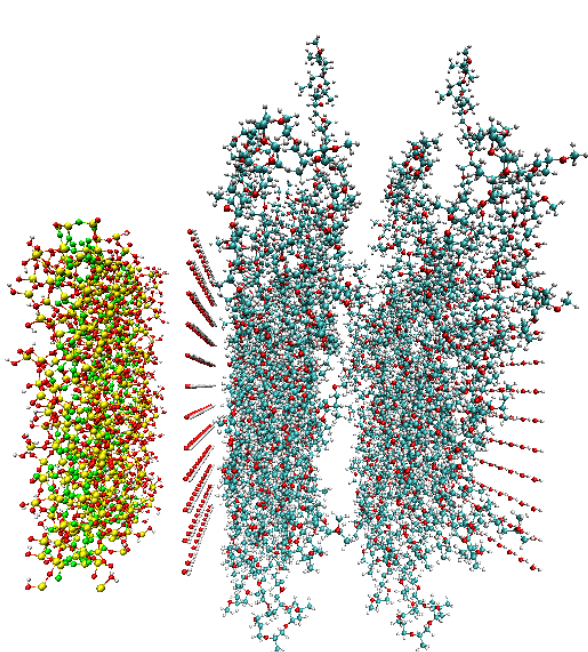


**Abbildung 7.3:** Darstellung des in Abb. 3.2 veranschaulichten Systems unter Vervollständigung der Molekülstrukturen entsprechend der periodischen Randbedingungen, s. Kap. 3.2.1 für Details.

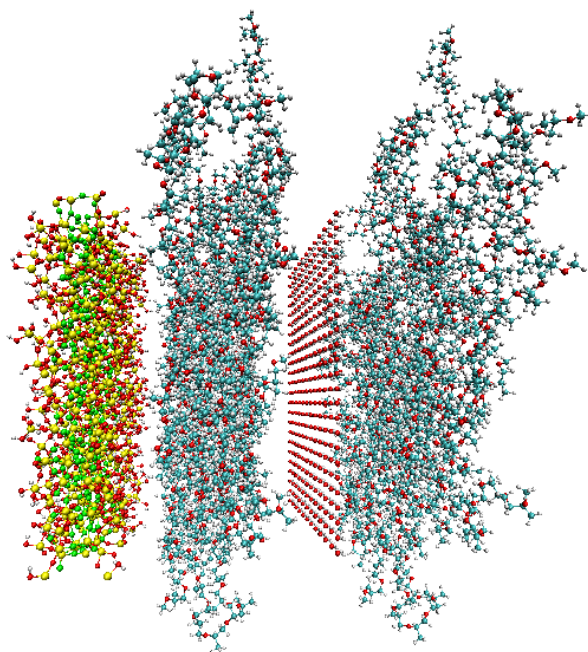


**Abbildung 7.4:** Darstellung des in Abb. 3.10 veranschaulichten Systems unter Vervollständigung der Molekülstrukturen entsprechend der periodischen Randbedingungen, s. Kap. 3.2.2.1 für Details.

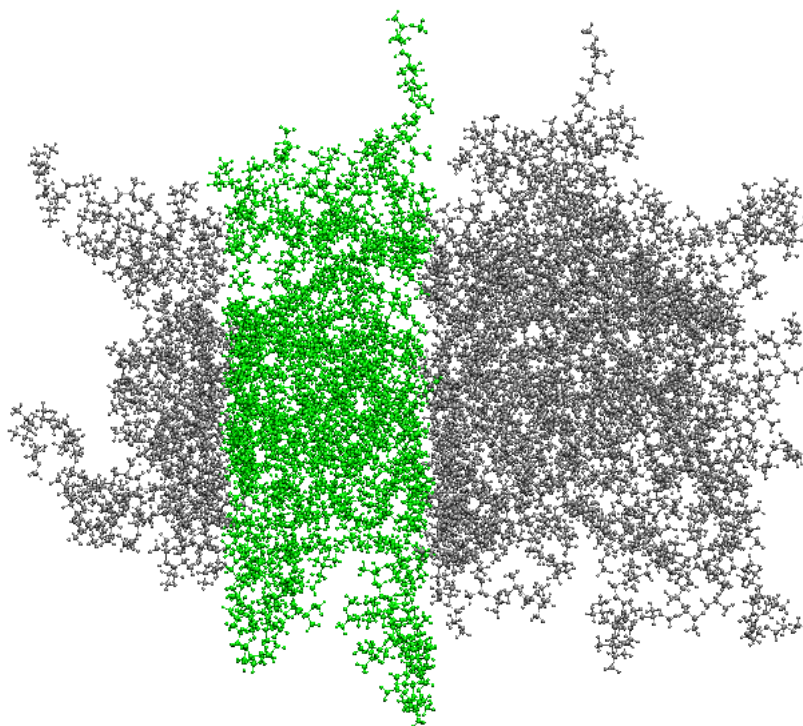




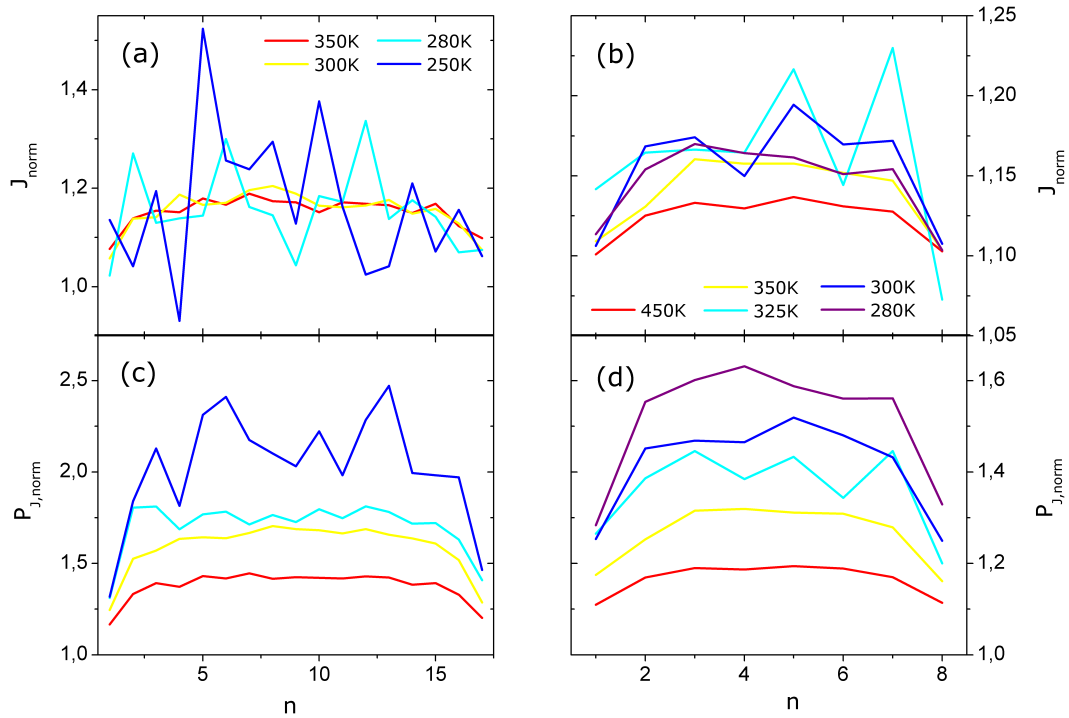
**Abbildung 7.5:** Darstellung des in Abb. 3.12 veranschaulichten Systems unter Vervollständigung der Molekülstrukturen entsprechend der periodischen Randbedingungen, s. Kap. 3.2.2.2 für Details.



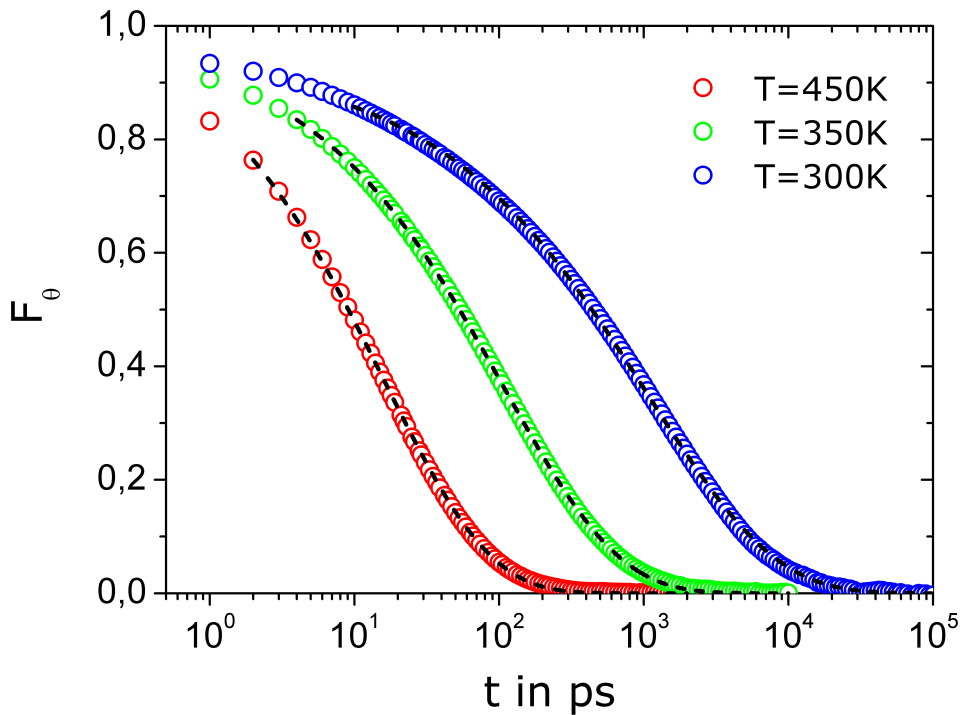
**Abbildung 7.6:** Darstellung des in Abb. 3.13 veranschaulichten Systems unter Vervollständigung der Molekülstrukturen entsprechend der periodischen Randbedingungen, s. Kap. 3.2.2.2 für Details.



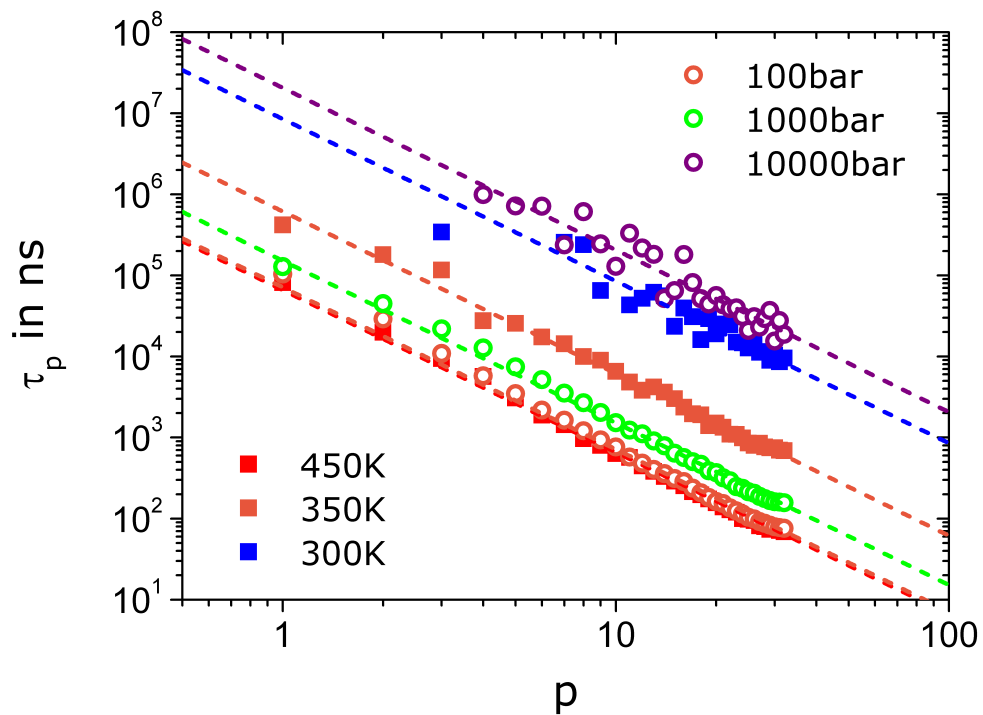
**Abbildung 7.7:** fPPO System aufgebaut aus einer starren Wand aus fPPO (30 Ketten der Länge  $N = 18$ ) und einer Polymerschmelze (60 Ketten der Länge  $N = 18$ ). Die Komponenten sind entsprechend der periodischen Randbedingungen vervollständigt, s. Kap. 3.2.2.3 für Details.



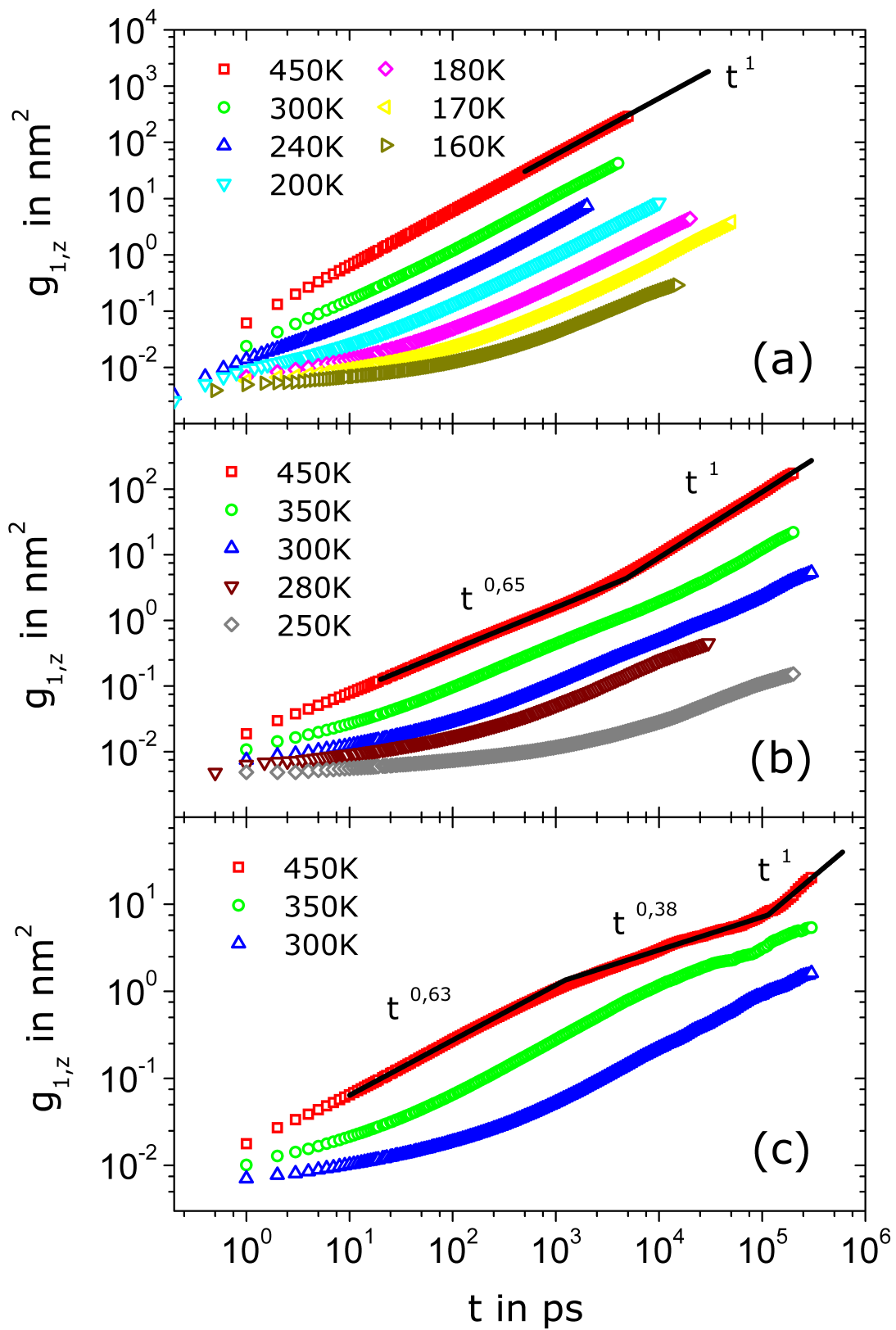
**Abbildung 7.8:** Positionsspezifische Anzahl der in der Zeitspanne  $\tau_{Sw}$  absolvierten Sprünge  $J$  für OCCO Dieder in (a):  $N = 18$  unter Verwendung der Selektionsmethode M4, sowie in (b):  $N = 9$  unter Verwendung der Selektionsmethode M3. Verhältnis der Wahrscheinlichkeit  $P_{J, mob}$  zu  $P_{J, z}$ , dass Anfangs- und Endzustand eines OCCO Dieders verschieden sind, für (c):  $N = 18$  bei M4 und (d):  $N = 9$  bei M3; siehe. Gl. (5.38) sowie Kap. 5.1.2.3 für Details.



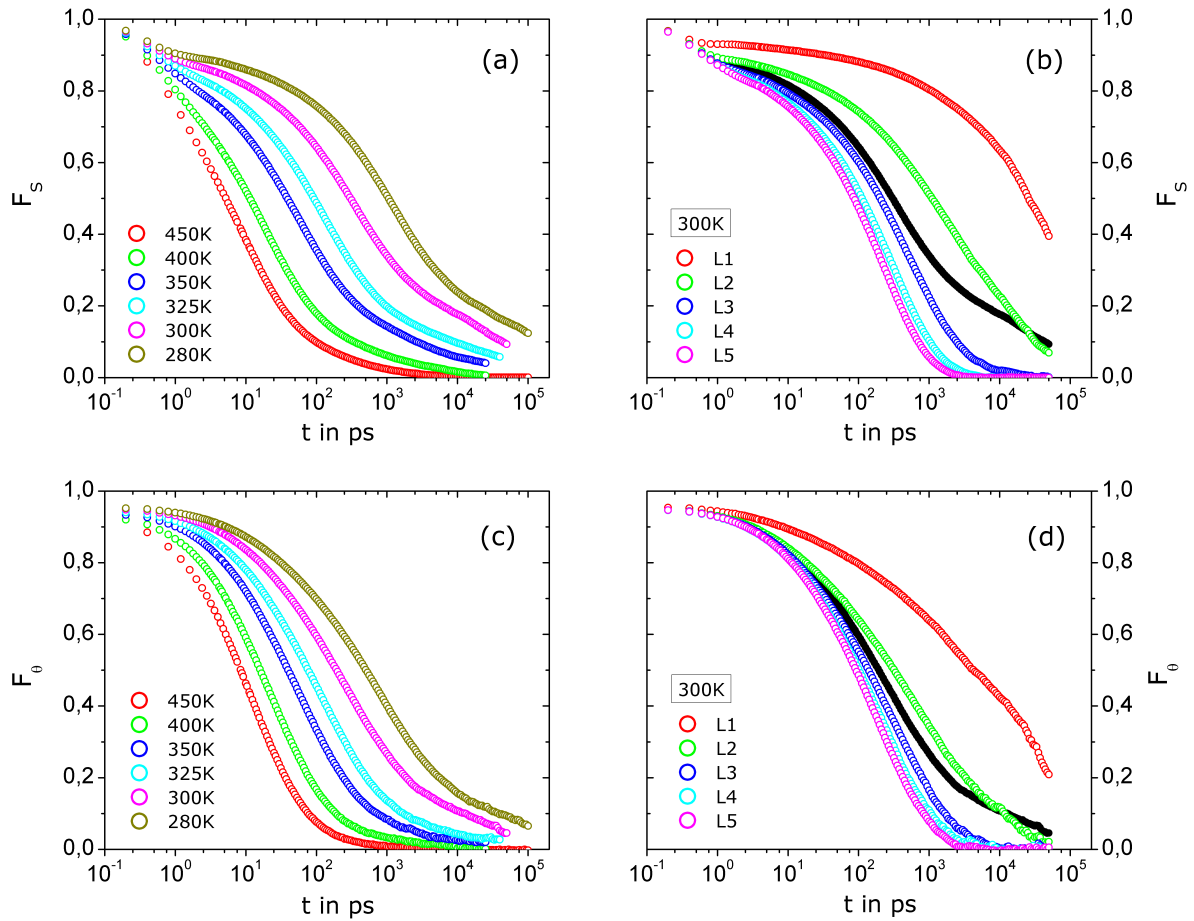
**Abbildung 7.9:** Diederautokorrelationsfunktion  $F_\theta$  des OCCO-Dieder gemäß Gl. (5.43) für verschiedene Temperaturen am Beispiel  $N = 100$ . In schwarz sind KWW-Funktionen eingezeichnet. Siehe Kap. 5.1.2.4 für Details.



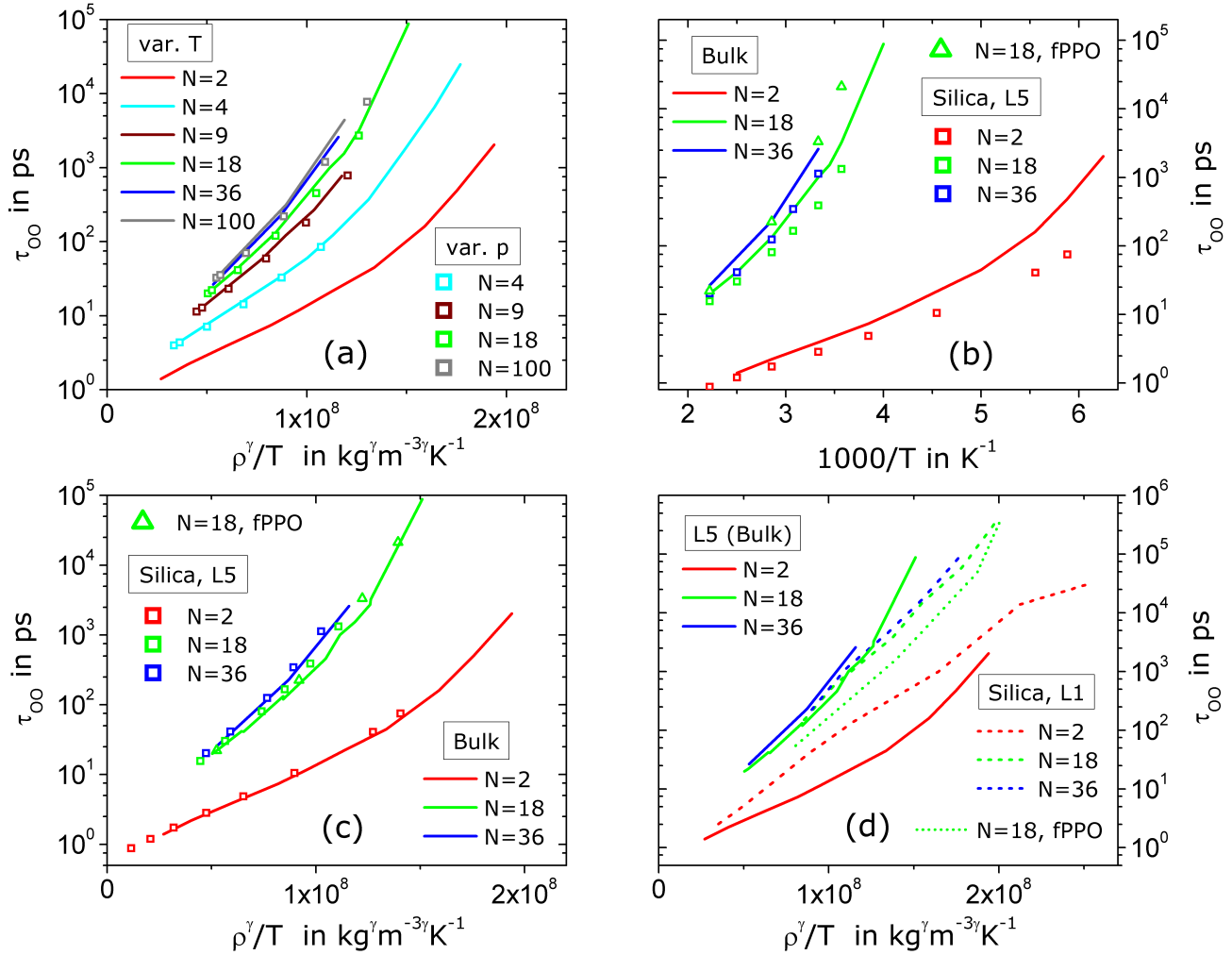
**Abbildung 7.10:** Zeitkonstante  $\tau_p$  als Funktion der Modenordnung  $p$  für PPO<sub>100</sub> bei verschiedenen Temperaturen ( $p = 1\text{bar}$ ) und Drücken ( $T = 450\text{K}$ ). Die gestrichelt eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Potenzgesetze mit  $\propto p^{-2}$ , welche im Fall tiefer Temperaturen bzw. hoher Drücke die Bestimmung nicht direkt zugänglicher Zeitkonstanten gestatten. Insbesondere kann durch dieses Vorgehen die Rousezeit  $\tau_R = \tau_1$  (zumindest näherungsweise) ermittelt werden. Siehe Kapitel 5.1.3.3 für Details.



**Abbildung 7.11:** MSD  $g_{1,z}(t)$  der zentralen Segmente für verschiedene Temperaturen bei  $p = 1\text{bar}$ . **(a)**  $N = 2$ . **(b)**  $N = 18$ . **(c)**  $N = 100$ . Die schwarz eingezeichneten Linien stellen an die Daten angepasste Potenzgesetze dar. Siehe Kapitel 5.1.3.4 für Details.



**Abbildung 7.12:** (a): ISF der Sauerstoffatome als Funktion der Zeit für PPO<sub>18</sub> in einer starren Silicamatrix (freeze). Es wurde über alle Sauerstoffatome der Polymerschmelze gemittelt. (b): Ortsaufgelöste ISF unterteilt in die aus dem Dichteprofil extrahierten Lagen bei 300K. Die gemittelte ISF ist schwarz eingezeichnet. (c): Gemittelte Autokorrelationsfunktion des OCCO Dieder als Funktion der Zeit für PPO<sub>18</sub> bei verschiedenen Temperaturen in einer starren Silicamatrix (freeze). (d): Schichtaufgelöste Autokorrelationsfunktion des OCCO Dieder, die über alle Schichten gemittelte Korrelationsfunktion ist schwarz eingezeichnet. Siehe Kapitel 5.2.2 für Details.



**Abbildung 7.13:** (a): Aus der OCF extrahierte Zeitkonstanten  $\tau_{oo}$  für Bulkssysteme als Funktion der von Casalini et al. [352–355] vorgeschlagenen Skalierungsvariablen  $T\rho^{-\gamma}$ . Durch Linien sind Daten zu verschiedenen Temperaturen bei konstantem Druck ( $p = 1\text{bar}$ ) und durch Symbole Daten zu verschiedenen Drücken bei konstanter Temperatur ( $T = 450\text{K}$ ) dargestellt. (b): Korrelationszeit der OCF in der Porenmitte und im Bulk als Funktion der inversen Temperatur. (c): Daten aus (b) als Funktion von  $T\rho^{-\gamma}$ . (d): Zeitkonstante in der Porenmitte L5 und in der Randschicht L1 als Funktion der Skalierungsvariablen  $T\rho^{-\gamma}$ . In allen Fällen wurde ein von der Kettenlänge unabhängiger Wert von  $\gamma = 3,5$  verwendet. Siehe Kapitel 5.2.2 für Details.





---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] W. Helck and E. Otto. *Lexikon der Ägyptologie: Band 2*. Harrassowitz, 1977.
- [2] P. W. Anderson. Through the glass lightly. *Science*, 267:1615, 1995.
- [3] D. Kruk, A. Herrmann, and E.A. Rössler. Field-cycling nmr relaxometry of viscous liquids and polymers. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 63:33–64, 2012.
- [4] McKenna, G. B. Size and confinement effects in glass forming liquids : Perspectives on bulk and nano-scale behaviours. *J. Phys. IV France*, 10(PR7):Pr7–53–Pr7–57, 2000.
- [5] R. W. Hockney. The potential calculation and some applications. *Methods in computational physics*, 9:135–211, 1970.
- [6] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982.
- [7] L. Verlet. Computereperiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- [8] C. Strömer. Sur les trajectoires des corpuscles életrisés dans l’espace sous l’action du magnetisme terrestre avec application aux aurores boréales. *Arch. Sci. Phys. Nat.*, 24:221–247, 1907.
- [9] M. Griebel, S. Knapek, and G. Zumbusch. *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*. Springer, 2007.
- [10] R. W. Hockney, S. P. Goel, and J. Eastwood. Quiet High Resolution Computer Models of a Plasma. *J. Comp. Phys.*, 14:148–158, 1974.
- [11] H. Bekker, H. J. C. Berendsen, E. J. Dijkstra, S. Achterop, R. van Drunen, D. van der Spoel, A. Sijbers, H. Keegstra, B. Reitsma, and M. K. R. Renardus. Gromacs: A parallel computer for molecular dynamics simulations. *Physics Computing*, 92, 1993.
- [12] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comp. Phys. Comm.*, 91:43–56, 1995.
- [13] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel. GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis. *J. Mol. Mod.*, 7:306–317, 2001.
- [14] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen. GROMACS: Fast, Flexible and Free. *J. Comp. Chem.*, 26:1701–1718, 2005.
- [15] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comp.*, 4(3):435–447, 2008.
- [16] T. Darden, D. York, and L. Pedersen. Particle mesh Ewald: An Nlog(N) method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98:10089–10092, 1993.
- [17] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen. A smooth particle mesh ewald potential. *J. Chem. Phys.*, 103:8577–8592, 1995.
- [18] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255–268, 1984.
- [19] W. G. Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.
- [20] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52:7182–7190, 1981.
- [21] S. Nosé and M. L. Klein. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Mol. Phys.*, 50:1055–1076, 1983.

- 
- [22] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2001.
- [23] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [24] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, van Drunen R., and H. J. C. Berendsen. Gromacs User Manual version 4.5.4. [www.gromacs.org](http://www.gromacs.org), 2010.
- [25] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle*. Vieweg + Teubner, 2009.
- [26] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1996.
- [27] D. Sholl and J. A. Steckel. *Density Functional Theory*. Wiley-Interscience, 2009.
- [28] J.-P. Ryckaert and Bellemans A. Molecular Dynamics of Liquid n-Butane near its Boiling Point. *Chemical Physics Letters*, 30(1):123–125, 1975.
- [29] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry*. Wiley, 2002.
- [30] J. Meister and W. H. E. Schwarz. Principal Components of Ionicity. *Journal of Physical Chemistry*, 98(33):8245–8252, 1994.
- [31] F. M. Gray. *Solid Polymer Electrolytes*. Wiley, 1991.
- [32] P. G. Bruce, F. M. Gray, J. Shi, and C. A. Vincent. Ionic transport in polymer electrolytes. *Philosophical Magazine A*, 64(5):1091–1099, 1991.
- [33] G. D. Smith, O. Borodin, and D. Bedrov. Quantum chemistry based force field for simulations of poly(propylene oxide) and its oligomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(50):10318–10323, 1998.
- [34] P. Ahlstrom, O. Borodin, G. Wahnström, E. J. W. Wensink, P. Carlsson, and G. D. Smith. Molecular-dynamics simulation of structural and conformational properties of poly(propylene oxide). *Journal of Chemical Physics*, 112(23):10669–10679, 2000.
- [35] P. Gallo, M. Rovere, and E. Spohr. Glass transition and layering effects in confined water: A computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 113(24):11324–11335, 2000.
- [36] A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, P.-C. Shih, J. R. D. Copley, and S.-H. Chen. Translational and rotational dynamics of water in mesoporous silica materials: Mcm-41-s and mcm-48-s. *The Journal of Chemical Physics*, 119(7):3963–3971, 2003.
- [37] C. Tengroth, D. Engberg, G. Wahnström, L. Börjesson, P. Carlsson, P. Ahlström, and W. S. Howells. The Segmental and Rotational Dynamics of PPO, Above the Glass-Transition, Investigated by Neutron Scattering and Molecular Dynamics Simulations. *Soft Materials*, 3(1):1–20, 2005.
- [38] M. Vogel. Conformational and structural relaxations of poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide) melts: Molecular dynamics study of spatial heterogeneity, cooperativity, and correlated forward-backward motion. *Macromolecules*, 41(8):2949–2958, 2008.
- [39] P. Henritzi. Eigenschaften von polymerketten verschiedener länge studiert anhand molekulardynamischer simulationen von polypropylenoxid. *Bachelor-Thesis*, 2008.
- [40] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [41] John Stone. An efficient library for parallel ray tracing and animation. Master’s thesis, Computer Science Department, University of Missouri-Rolla, April 1998.
- [42] R. K. Iler. *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. John Wiley & Sons, 1979.
- [43] E. Wiberg, Wiberg. N, and A. F. Holleman. *Inorganic Chemistry*. Academic Press, 2001.
- [44] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. Force Fields for Silicas and Aluminophosphates Based on Ab Initio Calculations. *Physical Review Letters*, 64(16):1955–1958, 1990.

- 
- [45] J. Horbach and W. Kob. Static and dynamic properties of a viscous silica melt. *Phys. Rev. B*, 60:3169–3181, Aug 1999.
- [46] J. Horbach and W. Kob. Relaxation dynamics of a viscous silica melt: The intermediate scattering functions. *Phys. Rev. E*, 64:041503, Sep 2001.
- [47] M. Vogel and S. C. Glotzer. Temperature dependence of spatially heterogeneous dynamics in a model of viscous silica. *Physical Review E*, 70:061504, 2004.
- [48] R. L. Mozzi and B. E. Warren. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, 2(4):164–172, Oct 1969.
- [49] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, and R. J. M. Pellenq. Molecular simulation of nitrogen adsorption in nanoporous silica. *Langmuir*, 26(13):10872–10881, 2010.
- [50] B. Coasne and R. J.-M. Pellenq. A grand canonical monte carlo study of capillary condensation in mesoporous media: Effect of the pore morphology and topology. *The Journal of Chemical Physics*, 121(8):3767–3774, 2004.
- [51] B. Coasne and R. J.-M. Pellenq. Grand canonical monte carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores: Effect of pore size, pore morphology, and surface roughness. *The Journal of Chemical Physics*, 120(6):2913–2922, 2004.
- [52] B. Coasne, K. E. Gubbins, and R. J.-M. Pellenq. A grand canonical monte carlo study of adsorption and capillary phenomena in nanopores of various morphologies and topologies: Testing the bet and bjh characterization methods. *Particle & Particle Systems Characterization*, 21(2):149–160, 2004.
- [53] J. R. Hill and J. Sauer. Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. dense and microporous silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(4):1238–1244, 1994.
- [54] J. S. Smith, O. Borodin, G. D. Smith, and E. M. Kober. A molecular dynamics simulation and quantum chemistry study of poly(dimethylsiloxane)-silica nanoparticle interactions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(13):1599–1615, 2007.
- [55] Physikalisch-Technische Bundesanstalt. *PTB-Mitteilungen*, 100(3), 1990.
- [56] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.*, 91:6269–627, 1987.
- [57] P. G. Kusalik and I. M. Svishchev. The spatial structure in liquid water. *Science*, 265:1219–1221, 1994.
- [58] M. Chaplin. <http://www.lsbu.ac.uk/water/models.html>. *London South Bank University*.
- [59] J. L. Finney. The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment. *J. Mol. Liq.*, 90:303–312, 2001.
- [60] P. Paricaud, M. Predota, A. A. Chialvo, and P. T. Cummings. From dimer and condensed phases at extreme conditions: Accurate predictions of the properties of water by a Gaussian charge polarizable model. *J. Chem. Phys.*, 122:244511, 2005.
- [61] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 88(6):3113–3157, 2000.
- [62] M. D. Ediger, C. A. Angell, and Sidney R. Nagel. Supercooled liquids and glasses. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13200–13212, 1996.
- [63] C. A. Angell. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133:13–31, 1991.
- [64] W. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, 43(2):219–256, 1948.
- [65] Deutsches Institut für Normung. Din 53765.
- [66] C. A. Angell and W. Sichina. Thermodynamics of the glass transition: Empirical aspects. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 279(1):53–67, 1976.

- 
- [67] W. T. Laughlin and D. R. Uhlmann. Viscous flow in simple organic liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(16):2317–2325, 1972.
- [68] C. A. Angell and J. C. Tucker. *Mining Metallurgy Publication*, page 207, 1974.
- [69] W. Oldekop. *Glastech. Berichte*, 30(8), 1957.
- [70] C. A. Angell. Entropy and fragility in supercooling liquids. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 102(2):171–185, 1997.
- [71] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43(1):139–146, 1965.
- [72] G. Williams. Molecular motion in glass-forming systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133:1–12, 1991.
- [73] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, and J. P. Carini. Scaling in the relaxation of supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1108–1111, 1990.
- [74] R. Kohlrausch. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche. *Annalen der Physik und Chemie*, 91():56–82, 179–213, 1854.
- [75] G. Williams and D. C. Watts. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behavior Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Transactions of the Faraday Society*, 66:80–85, 1970.
- [76] F. Alvarez, A. Alegria, and J. Colmenero. Relationship between the time-domain kohlrausch-williams-watts and frequency-domain havriliak-negami relaxation functions. *Phys. Rev. B*, 44:7306–7312, Oct 1991.
- [77] J. T. Bendler and M. F. Shlesinger. Derivation of the kohlrausch-williams/watts decay law from activation-energy dispersion. *Macromolecules*, 18(3):591–592, 1985.
- [78] R. Richert. Homogeneous dispersion of dielectric responses in a simple glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172-174:209–213, 1994.
- [79] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr, and H. W. Spiess. Length scale of dynamic heterogeneities at the glass transition determined by multidimensional nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2727–2730, Sep 1998.
- [80] S. A. Reinsberg, X. H. Qiu, M. Wilhelm, H. W. Spiess, and M. D. Ediger. Length scale of dynamic heterogeneity in supercooled glycerol near  $t_g$ . *The Journal of Chemical Physics*, 114(17):7299–7302, 2001.
- [81] X. H. Qiu and M. D. Ediger. Length scale of dynamic heterogeneity in supercooled d-sorbitol: A comparison to model predictions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(2):459–464, 2003.
- [82] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 287(5453):627–631, 2000.
- [83] G. von Schulthess, G. Benedek, and R. De Blois. Measurement of the cluster size distributions for high functionality antigens cross-linked by antibody. *Macromolecules*, 13(4):939–945, 1980.
- [84] D. N. Perera and P. Harrowell. Origin of the difference in the temperature dependences of diffusion and structural relaxation in a supercooled liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 81:120–123, Jul 1998.
- [85] Y. Hiwatari and T. Muranaka. Structural heterogeneity in supercooled liquids and glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 235-237(0):19 – 26, 1998.
- [86] A. Onuki and R. Yamamoto. Kinetic heterogeneities and non-linear rheology of highly supercooled liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 235-237(0):34–40, 1998.
- [87] B. Doliwa and A. Heuer. Cage effect, local anisotropies, and dynamic heterogeneities at the glass transition: A computer study of hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4915–4918, Jun 1998.
- [88] G. Wahnström. Molecular-dynamics study of a supercooled two-component lennard-jones system. *Phys. Rev. A*, 44:3752–3764, Sep 1991.

- 
- [89] G. Johnson, A. I. Mel'cuk, H. Gould, W. Klein, and R. D. Mountain. Molecular-dynamics study of long-lived structures in a fragile glass-forming liquid. *Phys. Rev. E*, 57:5707–5718, May 1998.
- [90] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer. Dynamical heterogeneities in a supercooled lennard-jones liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2827–2830, Oct 1997.
- [91] C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer. Stringlike cooperative motion in a supercooled liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2338–2341, Mar 1998.
- [92] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, W. Kob, and S. J. Plimpton. Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming lennard-jones liquid. *Phys. Rev. E*, 60:3107–3119, Sep 1999.
- [93] C. Donati, S. C. Glotzer, and P. H. Poole. Growing spatial correlations of particle displacements in a simulated liquid on cooling toward the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 82:5064–5067, Jun 1999.
- [94] S. C. Glotzer, V. N. Novikov, and T. B. Schroder. Time-dependent, four-point density correlation function description of dynamical heterogeneity and decoupling in supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 112(2):509–512, 2000.
- [95] N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schroder, and S. C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. *The Journal of Chemical Physics*, 119(14):7372–7387, 2003.
- [96] N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schrøder, V. N. Novikov, and S. C. Glotzer. Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid. *Phys. Rev. E*, 66:030101, Sep 2002.
- [97] Ludovic Berthier. Time and length scales in supercooled liquids. *Phys. Rev. E*, 69:020201, Feb 2004.
- [98] M. Dzugutov, S. I. Simdyankin, and F. H. M. Zetterling. Decoupling of diffusion from structural relaxation and spatial heterogeneity in a supercooled simple liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 89:195701, Oct 2002.
- [99] J. Qian, R. Hentschke, and A. Heuer. Dynamic heterogeneities of translational and rotational motion of a molecular glass former from computer simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 110(9):4514–4522, 1999.
- [100] N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, F. W. Starr, and H. E. Stanley. Connection between adam-gibbs theory and spatially heterogeneous dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 90:085506, Feb 2003.
- [101] M. Vogel and T. Torbrügge. Nonexponential polymer segmental motion in the presence and absence of ions:  $^2\text{h}$  nmr multitime correlation functions for polymer electrolytes poly(propylene glycol)-liclo<sub>4</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 126(20):204902, 2007.
- [102] M. D. Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 51(1):99–128, 2000.
- [103] H. Sillescu. Heterogeneity at the glass transition: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(2):81–108, 1999.
- [104] K. L. Ngai, R. W. Rendell, and D. J. Plazek. Couplings between the cooperatively rearranging regions of the adam-gibbs theory of relaxations in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 94(4):3018–3029, 1991.
- [105] K. L. Ngai, R. W. Rendell, A. K. Rajagopal, and S. Teitler. Three coupled relations for relaxations in complex systems. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 484(1):150–184, 1986.
- [106] K. L. Ngai, A. K. Rajagopal, and S. Teitler. Slowing down of relaxation in a complex system by constraint dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 88(8):5086–5094, 1988.
- [107] N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, F. W. Starr, and H. E. Stanley. Connection between adam-gibbs theory and spatially heterogeneous dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 90:085506, Feb 2003.
- [108] Léon Van Hove. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.*, 95:249–262, Jul 1954.
- [109] A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.*, 136:A405–A411, Oct 1964.

- 
- [110] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, W. Kob, and S. J. Plimpton. Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming lennard-jones liquid. *Phys. Rev. E*, 60:3107–3119, Sep 1999.
- [111] Y. Gebremichael, M. Vogel, M. N. J. Bergroth, F. W. Starr, and S. C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics and the adam-gibbs relation in the dzugutov liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(31):15068–15079, 2005. PMID: 16852907.
- [112] K. L. Ngai. Modification of the adam-gibbs model of glass transition for consistency with experimental data. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(28):5895–5902, 1999.
- [113] K.L. Ngai. Universality of low-frequency fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter. I. *Comments on Solid State Physics*, 9:127–40, 1979.
- [114] K.L. Ngai, S.L. Peng, and K. Y. Tsang. Fractal phase transport dynamics and relaxations in complex correlated systems. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 191(1-4):523–531, 1992.
- [115] K. Y. Tsang and K. L. Ngai. Relaxation in interacting arrays of oscillators. *Physical Review E*, 54(4, Part a):R3067–R3070, 1996.
- [116] K. Y. Tsang and K. L. Ngai. Dynamics of relaxing systems subjected to nonlinear interactions. *Phys. Rev. E*, 56:R17–R20, Jul 1997.
- [117] J. Colmenero, A. Arbe, and A. Alegria. Crossover from debye to non-debye dynamical behavior of the  $\alpha$  relaxation observed by quasielastic neutron scattering in a glass-forming polymer. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2603–2606, Oct 1993.
- [118] K. L. Ngai, J. Colmenero, A. Alegria, and A. Arbe. Interpretation of anomalous momentum transfer dependences of local chain motion of polymers observed by quasielastic incoherent neutron scattering experiments. *Macromolecules*, 25(24):6727–6729, 1992.
- [119] R. Zorn, A. Arbe, J. Colmenero, B. Frick, D. Richter, and U. Buchenau. Neutron scattering study of the picosecond dynamics of polybutadiene and polyisoprene. *Phys. Rev. E*, 52:781–795, Jul 1995.
- [120] K. L. Ngai, C. Cramer, T. Saatkamp, and K. Funke. Short time and long time dynamics of interacting systems. In *Proceedings of the Workshop Non Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials. A Euroconference*, pages 3–21, 1996. Proceedings of Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials, 25-29 Sept. 1995, Pisa, Italy.
- [121] H. Takeuchi and R.-J. Roe. Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. i. dynamics above the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 94(11):7446–7457, 1991.
- [122] K. L. Ngai. Comparisons between coupling model and molecular dynamics simulation for local chain motions in bulk amorphous polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 98(9):7588–7592, 1993.
- [123] R.J. Roe. Molecular dynamics simulation study of short time dynamics in polystyrene. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 235-237:308–313, 1998.
- [124] C. M. Roland, K. L. Ngai, and L. J. Lewis. High frequency relaxation of o-terphenyl. *The Journal of Chemical Physics*, 103(11):4632–4636, 1995.
- [125] P.J. Flory. Molecular Size Distribution In Three Dimensional Polymers 1.Gelation. *Journal Of The American Chemical Society*, 63:3083, 1941.
- [126] P.J. Flory. Molecular Size Distribution In Three Dimensional Polymers 2.Trifunctional Branching Units. *Journal Of The American Chemical Society*, 63:3091, 1941.
- [127] P.J. Flory. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal of Chemical Physics*, 9(8):660, 1941.
- [128] P.J. Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 10:51–61, 1942.
- [129] W.H. Stockmayer. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *Journal of Chemical Physics*, 11:45–55, 1943.
- [130] J.M. Hammersley. Percolation Processes - Lower Bounds for the Critical Probability. *Annals Of Mathematical Statistics*, 28(3):790–795, 1957.
-



- 
- [131] A. Bunde and S. Havlin. *Fractals and Disordered Systems*. Springer, 1996.
- [132] P. G. D. de Gennes. Unifying Concept of Percolation. *La Recherche*, 7(72):919–927, 1976.
- [133] D. Stauffer. Scaling Theory Of Percolation Clusters. *Physics Reports*, 54(1):1–74, 1979.
- [134] D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, 1994.
- [135] C. D. Lorenz and R. M. Ziff. Precise determination of the bond percolation thresholds and finite-size scaling corrections for the sc, fcc, and bcc lattices. *arXiv*, 57:230–236, January 1998.
- [136] N. Jan and D. Stauffer. Random site percolation in three dimensions. *International Journal of Modern Physics C*, 9:341–347, 1998.
- [137] T. G. Fox and P. J. Flory. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. i. influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6):581–591, 1950.
- [138] T. G. Fox and P. J. Flory. The glass temperature and related properties of polystyrene. influence of molecular weight. *Journal of Polymer Science*, 14(75):315–319, 1954.
- [139] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2004.
- [140] R. W. Douglas and B. Ellis. *Amorphous Materials*. Wiley-Interscience, 1972.
- [141] Y. W. Kim, J. T. Park, J. H. Koh, B. R. Min, and J. H. Kim. Molecular thermodynamic model of the glass transition temperature: dependence on molecular weight. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8):944–946, 2008.
- [142] Z. Dobkowski. Influence of molecular weight distribution and long chain branching on the glass transition temperature of polycarbonate. *European Polymer Journal*, 18(7):563–567, 1982.
- [143] G. Marchionni, G. Ajroldi, and G. Pezzin. Molecular weight dependence of some rheological and thermal properties of perfluoropolyethers. *European Polymer Journal*, 24(12):1211–1216, 1988.
- [144] P. G. Santangelo and C. M. Roland. Molecular weight dependence of fragility in polystyrene. *Macromolecules*, 31(14):4581–4585, 1998.
- [145] C. G. Robertson and C. M. Roland. Local segmental relaxation in bidisperse polystyrenes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(13):2604–2611, 2004.
- [146] Yifu Ding, A. Kisliuk, and A. P. Sokolov. When does a molecule become a polymer. *Macromolecules*, 37(1):161–166, 2004.
- [147] Y. Ding, V. N. Novikov, A. P. Sokolov, C. Dalle-Ferrier, C. Alba-Simionesco, and B. Frick. Influence of molecular weight on fast dynamics and fragility of polymers. *Macromolecules*, 37(24):9264–9272, 2004.
- [148] J. M. G. Cowie. Some general features of tg-m relations for oligomers and amorphous polymers. *European Polymer Journal*, 11(4):297–300, 1975.
- [149] J. Hintermeyer, A. Herrmann, R. Kahlau, C. Goiceanu, and E. A. Rössler. Molecular weight dependence of glassy dynamics in linear polymers revisited. *Macromolecules*, 41(23):9335–9344, 2008.
- [150] A. L. Agapov and A. P. Sokolov. Does the molecular weight dependence of tg correlate to me. *Macromolecules*, 42(7):2877–2878, 2009.
- [151] L. Börjesson, J.R. Stevens, and L.M. Torell. Brillouin scattering studies of structural relaxations in poly(propylene glycol). *Polymer*, 28(11):1803–1808, 1987.
- [152] D. Boese, B. Momper, G. Meier, F. Kremer, J. U. Hagenah, and E. W. Fischer. Molecular dynamics in poly(methylphenylsiloxane) as studied by dielectric relaxation spectroscopy and quasielastic light scattering. *Macromolecules*, 22(12):4416–4421, 1989.
- [153] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, 99(5):4201–4209, 1993.



- 
- [154] I. M. Hodge. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 6. adam-gibbs formulation of nonlinearity. *Macromolecules*, 20(11):2897–2908, 1987.
- [155] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, 1996.
- [156] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Wiley New York, 1969.
- [157] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1988.
- [158] G. H. Weiss. *Aspects and Applications of the Random Walk*. North Holland, 1994.
- [159] P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [160] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland, 1992.
- [161] K. Pearson. The problem of the Random Walk. *Nature*, 72:294;318;342, 1905.
- [162] I. Müller. *A History of Thermodynamics - the Doctrine of Energy and Entropy*. Springer, 2007.
- [163] O. Kratky and G. Porod. Röntgenuntersuchung gelöster fadenmoleküle. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 68(12):1106–1122, 1949.
- [164] Brown R. *Philos. Mag.*, 4:161, 1828.
- [165] Brown R. Additional remarks on active molecules. *Philos. Mag.*, 6:161–166, 1829.
- [166] Brown R. *Ann. Phys. Chem.*, 14:294, 1828.
- [167] Ingenhousz J. Remarks on the use of the microscope. *Vermischte Schriften physisch-medizinischen Inhalts*, 2:122–126, 1784.
- [168] Wiener C. Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbar flüssigen Körperzustandes und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molekularbewegungen. *Poggendorffs Annalen*, 118:79–94, 1863.
- [169] Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [170] Smoluchowski M. Zur kinetischen Theorie der brownischen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik*, 326(14):756–780, 1906.
- [171] P. E. Rouse. A Theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *Journal of chemical physics*, 21(7):1272–1280, 1953.
- [172] P. G. de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):572–579, 1971.
- [173] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated Polymer Systems 1. Brownian-Motion in equilibrium state. *Journal of the chemical society-Faraday Transactions II*, 74(10):1789–1801, 1978.
- [174] M. Lax. Fluctuations from the nonequilibrium steady state. *Reviews of Modern Physics*, 32(1):25–64, 1960.
- [175] M. Lax. Classical Noise .4. Langevin Methods. *Reviews of Modern Physics*, 38(3):541, 1966.
- [176] R. Zwanzig. Time-Correlation Functions and Transport Coefficients in Statistical Mechanics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 16:67–102, 1965.
- [177] D. Richter, M. Monkenbusch, J. Allgeier, A. Arbe, J. Colmenero, B. Farago, Y. Cheol Bae, and R. Faust. From rouse dynamics to local relaxation: A neutron spin echo study on polyisobutylene melts. *The Journal of Chemical Physics*, 111(13):6107–6120, 1999.
- [178] P. H. Verdier. Monte Carlo Studies of Lattice-Model Polymer Chains. I. Correlation Functions in the Statistical-Bead Model . *Journal of Chemical Physics*, 45(6):2118–2121, 1966.
- [179] M. S. Bartlett. *An Introduction to Stochastic Processes*. Cambridge University Press, 1955.
- [180] W. Feller. *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, volume 1, 2nd ed. John Wiley and Sons, 1957.

- 
- [181] R. Kimmich and N. Fatkullin. Polymer chain dynamics and NMR. *Advances in Polymer Science*, 170:1–113, 2004.
- [182] K. Kremer and G. S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 92(8):5057–5086, 1990.
- [183] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Müller, and K. Binder. Monte Carlo Simulation of Long Chain Polymer Melts: Crossover from Rouse to Reptation Dynamics. *Macromolecules*, 34:1105–1117, 2001.
- [184] P. H. Verdier and W. H. Stockmayer. Monte Carlo Calculations on Dynamics of Polymers in Dilute Solution. *Journal of Chemical Physics*, 36(1):227, 1962.
- [185] P. H. Verdier. Relaxation Behavior of Freely Jointed Chain. *Journal of Chemical Physics*, 52(11):5512, 1970.
- [186] R. A. Orwoll and W. H. Stockmayer. Stochastic Models for Chain Dynamics. *Adv. Chem. Phys.*, 15:305, 1969.
- [187] K. Iwata. Irreversible Statistical Mechanics of Polymer Chains .1. Fokker-Planck Diffusion Equation. *Journal of Chemical Physics*, 54(1):12, 1971.
- [188] S. F. Edwards and A. G. Goodyear. Dynamics of a Polymer Molecule. *Journal of Physics Part A General*, 5(7):965, 1972.
- [189] W. H. Stockmayer. *Molecular Fluids*. Gordon and Breach, 1976.
- [190] V. Chavez and K. Saalwächter. Time-domain nmr observation of entangled polymer dynamics: Universal behavior of flexible homopolymers and applicability of the tube model. *Macromolecules*, 44(6):1549–1559, 2011.
- [191] A. Herrmann, B. Kresse, J. Gmeiner, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Protracted crossover to reptation dynamics: A field cycling 1h nmr study including extremely low frequencies. *Macromolecules*, 45(3):1408–1416, 2012.
- [192] M. Hofmann, A. Herrmann, A. Abou Elfadl, D. Kruk, M. Wohlfahrt, and E. A. Rössler. Glassy, rouse, and entanglement dynamics as revealed by field cycling 1h nmr relaxometry. *Macromolecules*, 45(5):2390–2401, 2012.
- [193] A. Abou Elfadl, R. Kahlau, A. Herrmann, V. N. Novikov, and E. A. Rössler. From rouse to fully established entanglement dynamics: A study of polyisoprene by dielectric spectroscopy. *Macromolecules*, 43(7):3340–3351, 2010.
- [194] B. H. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *J.Chem.Phys.*, 24:269, 1956.
- [195] B. H. Zimm, G. M. Roe, and L. F. Epstein. Solution of a characteristic value problem from the theory of chain molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2):279–280, 1956.
- [196] J. E. Hearst. Effect of partial draining on the intrinsic viscosity of flexible macromolecules. *The Journal of Chemical Physics*, 37(11):2547–2548, 1962.
- [197] S. F. Edwards and K. F. Freed. Theory of the dynamical viscosity of polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 61(3):1189–1202, 1974.
- [198] S. F. Edwards and M. Muthukumar. Brownian dynamics of polymer solutions. *Macromolecules*, 17(4):586–596, 1984.
- [199] A. Peterlin. Excluded volume effect on light scattering of the coiled linear macromolecule. *The Journal of Chemical Physics*, 23(12):2464–2465, 1955.
- [200] M. Kurata, H. Yamakawa, and E. Teramoto. Theory of dilute polymer solution. i. excluded volume effect. *The Journal of Chemical Physics*, 28(5):785–792, 1958.
- [201] Y. Chikahis and T. Tanaka. A Comment on Non-Uniform Expansion of Coiled Polymer. *Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposium*, 30:105, 1970.
- [202] Y. Matsushita, I. Noda, M. Nagasawa, T. P. Lodge, E. J. Amis, and C. C. Han. Expansion factor of a part of a polymer chain in a good solvent measured by small-angle neutron scattering. *Macromolecules*, 17(9):1785–1789, 1984.
- [203] Y. Oono and M. Kohmoto. Renormalization group theory of transport properties of polymer solutions. i. dilute solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 78(1):520–528, 1983.

- 
- [204] G. Allegra and F. Ganazzoli. Chain Configurations and Dynamics in the Gaussian Approximation. *Advances in Chemical Physics*, 75:265, 1989.
- [205] L. Harnau, R. G. Winkler, and P. Reineker. On the dynamics of polymer melts: Contribution of Rouse and bending modes. *Europhysics Letters*, 45(4):488, 1999.
- [206] G.D. Smith, W. Paul, M. Monkenbusch, and D. Richter. A comparison of neutron scattering studies and computer simulations of polymer melts. *Chemical Physics*, 261(1):61–74, 2000.
- [207] S. R. Aragon and R. Pecora. Dynamics of wormlike chains. *Macromolecules*, 18(10):1868–1875, 1985.
- [208] R. G. Winkler, L. Harnau, and P. Reineker. Distribution functions and dynamical properties of stiff macromolecules. *Macromolecular Theory and Simulations*, 6(6):1007–1035, 1997.
- [209] R. G. Winkler, P. Reineker, and L. Harnau. Models and equilibrium properties of stiff molecular chains. *The Journal of Chemical Physics*, 101(9):8119–8129, 1994.
- [210] L. Harnau, R. G. Winkler, and P. Reineker. Influence of stiffness on the dynamics of macromolecules in a melt. *The Journal of Chemical Physics*, 106(6):2469–2476, 1997.
- [211] D. Panja and G. T. Barkema. Rouse modes of self-avoiding flexible polymers. *Journal of Chemical Physics*, 131(15):154903–1, 2009.
- [212] M. A. Moore and A. J. Bray. On the flory formula for the polymer size exponent  $\nu$ . *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 11(7):1353, 1978.
- [213] Y. Oono. Interdimensional scaling law and polymer. *Journal of the Physical Society of Japan*, 40(3):917–918, 1976.
- [214] D. S. McKenzie. Polymers and scaling. *Physics Reports*, 27(2):35 – 88, 1976.
- [215] James Patton Downey. Static and dynamic scaling properties of single, self-avoiding polymer chains in two dimensions via the bond fluctuation method of monte carlo simulation. *Macromolecules*, 27(11):2929–2932, 1994.
- [216] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules*. American Institute of Physics, 1994.
- [217] Gotlib Y. Y., Darinskii A. A., and Svetlov E. *Physical Kinetics of Macromolecules*. Khimiya, Leningrad, 1986.
- [218] Grosberg A.Y. and Khokhlov A.R. *Giant Molecules, Here, There, Everywhere*. Academic, Princeton, 1997.
- [219] Ferry J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, New York, 1980.
- [220] S. F. Edwards. The statistical mechanics of polymerized material. *Proceedings of the Physical Society*, 92(1):9, 1967.
- [221] M. Fixman. Chain entanglements i. theory. *The Journal of Chemical Physics*, 89(6):3892–3911, 1988.
- [222] R. Kimmich and W. Hans Weber. Nuclear magnetic relaxation spectroscopy of polymers and anomalous segment diffusion. reorientations mediated by translational displacements. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5847–5854, 1993.
- [223] R. C. Ball, P. T. Callaghan, and E. T. Samulski. A simplified approach to the interpretation of nuclear spin correlations in entangled polymeric liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 106(17):7352–7361, 1997.
- [224] K. Kremer, G. S. Grest, and I. Carmesin. Crossover from rouse to reptation dynamics: A molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 61:566–569, Aug 1988.
- [225] J. Klein. The onset of entangled behavior in semidilute and concentrated polymer solutions. *Macromolecules*, 11(5):852–858, 1978.
- [226] M. Doi. Explanation for the 3,4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21(5):667–684, 1983.
- [227] M. Rubinstein. Discretized model of entangled-polymer dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1946–1949, Oct 1987.
-

- 
- [228] J. des Cloizeaux. Double reptation vs. simple reptation in polymer melts. *EPL (Europhysics Letters)*, 5(5):437, 1988.
- [229] W. W. Grassley. Entangled linear, branched and network polymer systems - molecular theories. *Advances in polymer science*, 47:67–117, 1982.
- [230] D. S. Pearson. Recent advances in the molecular aspects of polymer viscoelasticity. *Rubber chemistry and technology*, 60(3):439–496, 1987.
- [231] G. Marrucci. Relaxation by reptation and tube enlargement: A model for polydisperse polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(1):159–177, 1985.
- [232] H. Watanabe and M. Tirrell. Reptation with configuration-dependent constraint release in the dynamics of flexible polymers. *Macromolecules*, 22(2):927–939, 1989.
- [233] M. Doi, D. Pearson, J. Kornfield, and G. Fuller. Effect of nematic interaction in the orientational relaxation of polymer melts. *Macromolecules*, 22(3):1488–1490, 1989.
- [234] T. C. B. McLeish. Tube theory of entangled polymer dynamics. *Advances in Physics*, 51(6):1379–1527, 2002.
- [235] C.-Y. Liu, R. Keunings, and C. Bailly. Do deviations from reptation scaling of entangled polymer melts result from single- or many-chain effects? *Phys. Rev. Lett.*, 97:246001, Dec 2006.
- [236] D. J. Read, K. Jagannathan, and A. E. Likhtman. Entangled polymers: Constraint release, mean paths, and tube bending energy. *Macromolecules*, 41(18):6843–6853, 2008.
- [237] G. Buntkowsky, H. Breitzke, A. Adamczyk, F. Roelofs, T. Emmler, E. Gedat, B. Gruenberg, Y. Xu, H.-H. Limbach, I. Shenderovich, A. Vyalikh, and G. Findenegg. Structural and dynamical properties of guest molecules confined in mesoporous silica materials revealed by NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(35):4843–4853, 2007.
- [238] M. Vogel. Nmr studies on simple liquids in confinement. *The European Physical Journal Special Topics*, 189:47–64, 2010.
- [239] G. B. McKenna. Confit iii. summary and perspectives on dynamics in confinement. *The European Physical Journal Special Topics*, 141:291–301, 2007.
- [240] Richert, R. Oral presentation at third international workshop on dynamics in confinement, grenoble, fr. 2006.
- [241] M. Vogel. Rotational and conformational dynamics of a model polymer melt at solid interfaces. *Macromolecules*, 42(24):9498–9505, 2009.
- [242] Richert, R. Confit iii. summary and perspectives on dynamics in confinement. *J. Phys. IV (France)*, 2006.
- [243] Yamaguchi, T. Confit iii. summary and perspectives on dynamics in confinement. 2006.
- [244] A. Vyalikh, Th. Emmler, I. Shenderovich, Y. Zeng, G. H. Findenegg, and G. Buntkowsky. 2h-solid state nmr and dsc study of isobutyric acid in mesoporous silica materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:2249–2257, 2007.
- [245] G. Dosseh, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco. Cyclohexane and benzene confined in mcm-41 and sba-15: Confinement effects on freezing and melting. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(26):6445–6453, 2003.
- [246] E. Gedat, A. Schreiber, J. Albrecht, Th. Emmler, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, and G. Buntkowsky. 2h-solid-state nmr study of benzene-d<sub>6</sub> confined in mesoporous silica sba-15. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(8):1977–1984, 2002.
- [247] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, et al, G. Dudziak, K. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinski-Bartkowiak. Effects of confinement on freezing and melting. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 18:15–68, 2006.
- [248] P. Medick, T. Blochowicz, M. Vogel, and E. Rössler. Comparing the dynamical heterogeneities in binary glass formers and in a glass former embedded in a zeolite -a 2h nmr study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310:565–572, 2002.
- [249] S. A. Lusceac, C. Koplin, P. Medick, M. Vogel, N. Brodie-Linder, C. LeQuellec, C. Alba-Simionesco, and E. A. Rössler. Type a versus type b glass formers: Nmr relaxation in bulk and confining geometry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(43):16601–16605, 2004.

- 
- [250] C. Favire. *Eur. Phys. J. B*, 7:19, 1999.
- [251] A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. H. Findenegg. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:1185–1195, 2001.
- [252] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, and T. Yamaguchi. Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica, mcm-41 and sba-15. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:3223–3231, 2006.
- [253] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak. Phase separation in confined systems. *Reports on Progress in Physics*, 62(12):1573, 1999.
- [254] M. Alcoutlabi and G. B. McKenna. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(15):R461, 2005.
- [255] J. Rault, R. Neffati, and P. Judeinstein. Melting of ice in porous glass: why water and solvents confined in small pores do not crystallize? *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 36:627–637, 2003.
- [256] G.H. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, and A. Schreiber. *Chem. Phys. Chem.*, 9:2651, 2008.
- [257] C. J. Ellison and J. M. Torkelson. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nature Materials*, 2(10):695–700, 2003.
- [258] J. M. Torkelson. Confit iii. summary and perspectives on dynamics in confinement. *J. Phys. IV (France)*, 2006.
- [259] J. Algers, R. Suzuki, T. Ohdaira, and F. H. J. Maurer. Free volume and density gradients of amorphous polymer surfaces as determined by use of a pulsed low-energy positron lifetime beam and pvt data. *Macromolecules*, 37(11):4201–4210, 2004.
- [260] F. H. J. Maurer. Oral presentation at third international workshop on dynamics in confinement, grenoble, fr. 2006.
- [261] A. Serghei. Oral presentation at third international workshop on dynamics in confinement, grenoble, fr. 2006.
- [262] F. W. Starr, T. B. Schroder, and S. C. Glotzer. Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle. *Macromolecules*, 35(11):4481–4492, 2002.
- [263] G. D. Smith, D. Bedrov, and O. Borodin. Structural relaxation and dynamic heterogeneity in a polymer melt at attractive surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 90:226103, Jun 2003.
- [264] G. D. Smith, D. Bedrov, L. Li, and O. Bytner. A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites. *The Journal of Chemical Physics*, 117(20):9478–9489, 2002.
- [265] J. Baschnagel, H. Meyer, F. Varnik, S. Metzger, M. Aichele, M. Müller, and K. Binder. Computer simulations of polymers close to solid interfaces: Some selected topics. *Interface Science*, 11:159–173, 2003.
- [266] J. Baschnagel and F. Varnik. Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(32):R851, 2005.
- [267] O. Borodin, G. D. Smith, R. Bandyopadhyaya, and O. Bytner. Molecular dynamics study of the influence of solid interfaces on poly(ethylene oxide) structure and dynamics. *Macromolecules*, 36(20):7873–7883, 2003.
- [268] M. M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas, and S. H. Anastasiadis. Effect of confinement on polymer segmental motion and ion mobility in peo/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 39(16):5170–5173, 2006.
- [269] M. Vogel, C. Herbers, and B. Koch. Effects of salt and nanoparticles on the segmental motion of poly(ethylene oxide) in its crystalline and amorphous phases: 2h and 7li nmr studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(36):11217–11226, 2008. PMID: 18707075.
- [270] A. Bormuth, P. Henritzi, and M. Vogel. Chain-length dependence of the segmental relaxation in polymer melts: Molecular dynamics simulation studies on poly(propylene oxide). *Macromolecules*, 43(21):8985–8992, 2010.
- [271] A. K. Doolittle. Studies in newtonian flow. ii. the dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 22(12):1471–1475, 1951.



- 
- [272] A. K. Doolittle. Studies in newtonian flow. iii. the dependence of the viscosity of liquids on molecular weight and free space (in homologous series). *Journal of Applied Physics*, 23(2):236–239, 1952.
- [273] D. Turnbull and M. H. Cohen. Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34(1):120–125, 1961.
- [274] J. S. Vrentas and J. L. Duda. A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(8):2325–2339, 1978.
- [275] M. L. Ferrer, C. Lawrence, B. G. Demirjian, D. Kivelson, C. Alba-Simionesco, and G. Tarjus. Supercooled liquids and the glass transition: Temperature as the control variable. *The Journal of Chemical Physics*, 109(18):8010–8015, 1998.
- [276] W. Goetze and L. Sjogren. Relaxation processes in supercooled liquids. *Reports on Progress in Physics*, 55(3):241, 1992.
- [277] K. Kawasaki. Correlation-function approach to the transport coefficients near the critical point. i. *Phys. Rev.*, 150:291–306, Oct 1966.
- [278] J.-P. Boon and S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. McGraw-Hill, 1980.
- [279] J.-P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 1986.
- [280] U. Balucani and M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. Clarendon, 1994.
- [281] Aneesur R. Liquid structure and self-diffusion. *The Journal of Chemical Physics*, 45(7):2585–2592, 1966.
- [282] U. Bengtzelius, W. Gotze, and A. Sjolander. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17(33):5915, 1984.
- [283] E. Leutheusser. Dynamical model of the liquid-glass transition. *Phys. Rev. A*, 29:2765–2773, May 1984.
- [284] G. F. Mazenko and J. Yeo. Mode coupling and metastability. *Transport Theory and Statistical Physics*, 24(6-8):881–901, 1995.
- [285] W. Götze and L. Sjögren. Comments on the mode coupling theory for structural relaxation. *Chemical Physics*, 212(1):47–59, 1996.
- [286] F. Kremer, A. Schonhals, and W. Luck. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2002.
- [287] H. Vogel. *Z. Phys.*, 22(645), 1921.
- [288] G. Tammann and G. Hesse. *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 156(245), 1926.
- [289] S. Fulcher. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(339), 1925.
- [290] J. Rault. Origin of the vogel-fulcher-tammann law in glass-forming materials: the  $\alpha$  -  $\beta$  bifurcation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271(3):177–217, 2000.
- [291] L. Rongzhi. Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials. *Materials Science and Engineering: A*, 278(1-2):36–45, 2000.
- [292] M. Van Gurp and J. Palmen. Time-Temperature Superposition for Polymeric Blends. *Society of Rheology*, 2007.
- [293] G. D. Smith, D. Y. Yoon, W. Zhu, and M. D. Ediger. Comparison of equilibrium and dynamic properties of polymethylene melts of n-c44h90 chains from simulations and experiments. *Macromolecules*, 27(20):5563–5569, 1994.
- [294] E. J. Saltzman and K. S. Schweizer. Short time properties, dynamic fragility and pressure effects in deeply supercooled polymer melts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(20):205123, 2007.
- [295] Y. Gebremichael, M. Vogel, and S. C. Glotzer. Particle dynamics and the development of string-like motion in a simulated monoatomic supercooled liquid. *The Journal of Chemical Physics*, 120(9):4415–4427, 2004.

- 
- [296] Y. Gebremichael, M. Vogel, and S.C. Glotzer. Formation of transient clusters on nanoscopic length scales in a simulated one-component supercooled liquid. *Molecular Simulation*, 30(5):281–287, 2004.
- [297] Y. Gebremichael, T. B. Schröder, F. W. Starr, and S. C. Glotzer. Spatially correlated dynamics in a simulated glass-forming polymer melt: Analysis of clustering phenomena. *Phys. Rev. E*, 64:051503, Oct 2001.
- [298] A. Heuer and K. Okun. Heterogeneous and homogeneous dynamics in a simulated polymer melt: Analysis of multi-time correlation functions. *The Journal of Chemical Physics*, 106(14):6176–6186, 1997.
- [299] C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagel, and S. C. Glotzer. Growing range of correlated motion in a polymer melt on cooling towards the glass transition. *Nature*, 399:246–249, 1999.
- [300] M. Aichele, Y. Gebremichael, F. W. Starr, J. Baschnagel, and S. C. Glotzer. Polymer-specific effects of bulk relaxation and stringlike correlated motion in the dynamics of a supercooled polymer melt. *The Journal of Chemical Physics*, 119(10):5290–5304, 2003.
- [301] D. Caprion, J. Matsui, and H. R. Schober. Dynamic heterogeneity of relaxations in glasses and liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4293–4296, Nov 2000.
- [302] S. Mossa, R. Di Leonardo, G. Ruocco, and M. Sampoli. Molecular dynamics simulation of the fragile glass-former orthoterphenyl: A flexible molecule model. *Phys. Rev. E*, 62:612–630, Jul 2000.
- [303] A. Heuer. Properties of a glass-forming system as derived from its potential energy landscape. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4051–4054, May 1997.
- [304] S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature*, 393(6685):554–557, JUN 11 1998.
- [305] Michael Schulz. Energy landscape, minimum points, and non-arrhenius behavior of supercooled liquids. *Phys. Rev. B*, 57:11319–11333, May 1998.
- [306] K. K. Bhattacharya, K. Broderix, R. Kree, and A. Zippelius. Energy landscape and overlap distribution of binary lennard-jones glasses. *Europhysics Letters*, 47(4):449, 1999.
- [307] W. Paul and G. D. Smith. Structure and dynamics of amorphous polymers: computer simulations compared to experiment and theory. *Reports on Progress in Physics*, 67(7):1117, 2004.
- [308] D. Bingemann and M. Vogel. Describing glass dynamics as a sequence of local relaxation events. *not published yet*.
- [309] C. Donati, S. Franz, S. C. Glotzer, and G. Parisi. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310:215–224, 2002.
- [310] P. Henritzi. *Doktorarbeit*. TU Darmstadt.
- [311] A. Bormuth, P. Henritzi, and M. Vogel. Intimate coupling of heterogeneous dynamics and structural relaxation independent of molecular weight, temperature, and pressure). *not published yet*.
- [312] R. S. Cahn, C. Ingold, and V. Prelog. Spezifikation der molekularen chiralität. *Angewandte Chemie*, 78(8):413–447, 1966.
- [313] V. Prelog and G. Helmchen. Grundlagen des cip-systems und vorschläge für eine revision. *Angewandte Chemie*, 94(8):614–631, 1982.
- [314] Bureau International des Poids et Mesures. *The International System of Units. SI brochure*, volume 8. 2006.
- [315] L. Harnau. *Zur Theorie dynamischer und statischer Strukturfaktoren von Makromolekülen unterschiedlicher Molekülsteifigkeit*, volume Doktorarbeit. Universität Ulm, 1998.
- [316] S. Krushev. *Computersimulationen zur Dynamik und Statik von Polybutadienschmelzen*, volume Doktorarbeit. Universität Mainz, 2002.
- [317] L. Andreozzi, A. Di Schino, M. Giordano, and D. Leporini. A study of the debye-stokes-einstein law in supercooled fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(47):9605, 1996.
-



- 
- [318] L. Andreozzi, F. Cianflone, C. Donati, and D. Leporini. Jump reorientation of a molecular probe in the glass transition region of o-terphenyl. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(21):3795, 1996.
- [319] L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, and D. Leporini. Fractional Debye-Stokes-Einstein law in polymeric liquid crystals. pages 233–8, 1996 1996. Disordered Materials and Interfaces. Symposium, 27-30 Nov. 1995, Boston, MA, USA.
- [320] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer. Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 88(2):195–204, AUG 1992.
- [321] M. T. Cicerone, F. R. Blackburn, and M. D. Ediger. How do molecules move near  $t_g$ ? molecular rotation of six probes in o-terphenyl across 14 decades in time. *The Journal of Chemical Physics*, 102(1):471–479, 1995.
- [322] E. Roessler, J. Tauchert, and P. Eiermann. Cooperative reorientations, translational motions, and rotational jumps in viscous liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(33):8173–8180, 1994.
- [323] D. Ehlich and H. Sillescu. Tracer diffusion at the glass transition. *Macromolecules*, 23(6):1600–1610, 1990.
- [324] J. M. Alberdi, A. Alegria, E. Macho, and J. Colmenero. Viscosity and Relaxation-Times Temperature behavior above the Glass-Transition in some glassy-polymers. *Polymer Bulletin*, 18(1):39–45, JUL 1987.
- [325] J. F. Douglas. A dynamic measure of order in structural glasses. *Computational Materials Science*, 4(4):292–308, NOV 1995.
- [326] J. A. Hodgdon and F. H. Stillinger. Stokes-einstein violation in glass-forming liquids. *Phys. Rev. E*, 48:207–213, Jul 1993.
- [327] Ernst Rössler. Indications for a change of diffusion mechanism in supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1595–1598, Sep 1990.
- [328] G. Tarjus and D. Kivelson. Breakdown of the stokes-einstein relation in supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 103(8):3071–3073, 1995.
- [329] F. H. Stillinger and J. A. Hodgdon. Translation-rotation paradox for diffusion in fragile glass-forming liquids. *Phys. Rev. E*, 50:2064–2068, Sep 1994.
- [330] J. Baschnagel, C. Bennemann, W. Paul, and K. Binder. Dynamics of a supercooled polymer melt above the mode-coupling critical temperature: cage versus polymer-specific effects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(29):6365, 2000.
- [331] U. Ebert, L. Schäfer, and A. Baumgärtner. Segment motion in the reptation model of polymer dynamics. i. analytical investigation. *Journal of Statistical Physics*, 90:1325–1373, 1998. 10.1023/A:1023239630220.
- [332] A. Baumgärtner, U. Ebert, and L. Schäfer. Segment motion in the reptation model of polymer dynamics. ii. simulations. *Journal of Statistical Physics*, 90:1375–1400, 1998. 10.1023/A:1023291714290.
- [333] L. Schäfer, A. Baumgärtner, and U. Ebert. Reptational dynamics of a polymer chain is stable against kinematic disorder. *Eur. Phys. J. B*, 10(1):105–117, 1999.
- [334] K. Binder and W. Paul. Monte carlo simulations of polymer dynamics: Recent advances. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(1):1–31, 1997.
- [335] W. Paul, G. D. Smith, and D. Y. Yoon. Static and dynamic properties of a n-c100h202 melt from molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 30(25):7772–7780, 1997.
- [336] M. Müller, J. P. Wittmer, and M. E. Cates. Topological effects in ring polymers: A computer simulation study. *Phys. Rev. E*, 53:5063–5074, May 1996.
- [337] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann, and K. Kremer. Crossover scaling in semidilute polymer solutions: a monte carlo test. *J. Phys. II France*, 1(1):37–60, 1991.
- [338] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann, and K. Kremer. Dynamics of polymer solutions and melts. reptation predictions and scaling of relaxation times. *The Journal of Chemical Physics*, 95(10):7726–7740, 1991.

- 
- [339] M. Müller, J. P. Wittmer, and J.-L. Barrat. On two intrinsic length scales in polymer physics: Topological constraints vs. entanglement length. *Europhysics Letters*, 52(4):406, 2000.
- [340] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27):10834–10843, 1992.
- [341] A. Sayari and S. Hamoudi. Periodic mesoporous silica-based organicałŠinorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 13(10):3151–3168, 2001.
- [342] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, and E. F. Vansant. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103(2):121–147, 2003.
- [343] P. Selvam, S. K. Bhatia, and C. G. Sonwane. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous mcm-41 silicate molecular sieves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(15):3237–3261, 2001.
- [344] F. Schüth and W. Schmidt. Microporous and mesoporous materials. *Advanced Engineering Materials*, 4(5):269–279, 2002.
- [345] W. Paul and G. D. Smith. Structure and dynamics of amorphous polymers: computer simulations compared to experiment and theory. *Reports on Progress in Physics*, 67(7):1117, 2004.
- [346] V. Kuppa, T.M.D. Foley, and E. Manias. Segmental dynamics of polymers in nanoscopic confinements, as probed by simulations of polymer/layered-silicate nanocomposites. *The European Physical Journal E*, 12:159–165, 2003.
- [347] V. Kuppa and E. Manias. Effect of cation exchange capacity on the structure and dynamics of poly(ethylene oxide) in li+ montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(23):3460–3477, 2005.
- [348] V. A. Harmandaris, K. C. Daoulas, and V. G. Mavrantzas. Molecular dynamics simulation of a polymer melt/solid interface: Local dynamics and chain mobility in a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite. *Macromolecules*, 38(13):5796–5809, 2005.
- [349] J. S. Smith, O. Borodin, G. D. Smith, and E. M. Kober. A molecular dynamics simulation and quantum chemistry study of poly(dimethylsiloxane)-silica nanoparticle interactions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(13):1599–1615, 2007.
- [350] H. Eslami and F. Müller-Plathe. Structure and mobility of nanoconfined polyamide-6,6 oligomers: Application of a molecular dynamics technique with constant temperature, surface area, and parallel pressure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(16):5568–5581, 2009.
- [351] X Jin, S. Zhang, and J. Runt. Observation of a fast dielectric relaxation in semi-crystalline poly(ethylene oxide). *Polymer*, 43(23):6247 – 6254, 2002.
- [352] R. Casalini and C. M. Roland. Thermodynamical scaling of the glass transition dynamics. *Phys. Rev. E*, 69:062501, Jun 2004.
- [353] R. Casalini and C. M. Roland. Scaling of the supercooled dynamics and its relation to the pressure dependences of the dynamic crossover and the fragility of glass formers. *Phys. Rev. B*, 71:014210, Jan 2005.
- [354] C. M. Roland, S. Bair, and R. Casalini. Thermodynamic scaling of the viscosity of van der waals, h-bonded, and ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 125(12):124508, 2006.
- [355] R. Casalini, C. M. Roland, and S. Capaccioli. Effect of chain length on fragility and thermodynamic scaling of the local segmental dynamics in poly(methylmethacrylate). *The Journal of Chemical Physics*, 126(18):184903, 2007.
- [356] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [357] R. A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, 2002.
- [358] T. Brückel, G. Heger, D. Richter, and R. Zorn. *Neutron Scattering*, volume 28. Forschungszentrum Jülich, 2005.
- [359] Linus Benedict Torvalds. <https://groups.google.com/forum/?fromgroups#!msg/linux.dev.kernel/2OEgUvDbNbo/bTk-VE1zrnYJ>.
-

---

## Symbolverzeichnis

---

$\alpha_2$	Nicht-Gaussizitätsparameter (NGP)
$\alpha_2^{max}$	Maximalwert des NGP
$\beta$	Streckungsparameter aus KWW-Funktion
$\tau$	Zeitkonstante bzw. Korrelationszeit
$\tau_S$	Segmentrelaxationszeit aus ISF
$\tau_\nu$	Zeitpunkt zu dem die Schiefe $\nu$ maximal ist
$\tau_p$	Zeitkonstante der Mode $p$ im Rouse Modell
$\tau_R$	Rousezeit, d.h. Zeitkonstante der Mode $p = 1$ im Rouse Modell
$\tau_{SR}$	Korrelationszeit für Segmentrelaxation der Rouse beads
$\tau_{\alpha 2}$	Zeitpunkt zu dem der NGP sein Maximalwert $\alpha_2^{max}$ annimmt
$\xi$	Reibungskoeffizient im Rouse Modell
$b$	Bindungslänge im Rouse Modell)
$b_K$	Länge eines Kuhnsegments
$C$	Charakteristisches Verhältnis
$C_\infty$	Charakteristisches Verhältnis bei unendlicher Kettenlänge
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_e$	Diffusionskoeffizient im Röhren-Reptations Modell
$D_R$	Diffusionskoeffizient im Rouse Modell
$d_T$	Röhrendurchmesser im Röhren-Reptations Modell
$F_1$	Positionsgemittelte OCF gemäß dem ersten Legendre Polynom
$F_2$	Positionsgemittelte OCF gemäß dem zweiten Legendre Polynom
$f_2$	Positionsaufgelöste OCF gemäß dem zweiten Legendre Polynom
$F_S$	Positionsgemittelte ISF
$f_S$	ISF zu Streuvektor $q$ zur Zeit $t$ an Kettenposition $n$
$F_{mob}$	Relativer Anteil der hochmobilen Teilchen
$G_0$	van Hove Korrelationsfunktion einer Zufallsbewegung
$g_1$	MSD gemittelt über alle Kettenpositionen
$g_2$	MSD gemittelt über alle Kettenpositionen im Schwerpunktsystem
$g_3$	MSD des Schwerpunkts
$G_S$	van Hove Korrelationsfunktion
$g_{1,n}$	MSD an Kettenposition $n$

---

$g_{2,n}$	MSD an Kettenposition $n$ im Schwerpunktsystem
$J_z$	Anzahl der Sprünge die OCCO Dieder im Mittel in der Zeit $\tau_{sw}$ durchführt
$J_{mob}$	Anzahl der Sprünge die mobiler OCCO Dieder in der Zeit $\tau_{sw}$ durchführt
$J_{norm}$	Verhältnis der Sprünge mobiler OCCO Dieder bezogen auf den Mittelwert
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$l_{ps}$	Persistenzlänge
$N$	Kettenlänge (Anzahl der Wiederholungseinheiten)
$n$	Intramolekulare Position der Wiederholungseinheit
$N_K$	Kettenlänge (Anzahl der Kuhnsegmente)
$N_R$	Kettenlänge (Anzahl der Massepunkte in Rouse Modell)
$N_e$	Verschlaufungslänge (Anzahl der Wiederholungseinheiten)
$N_{R,e}$	Verschlaufungslänge (Anzahl der Massepunkte in Rouse Modell)
$p$	Druck bzw. Modenordnung
$P_r$	Verteilung der Mindestverschiebung $r_{krit}$
$P_F$	Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten einer mobilen Fraktion der Größe $F_{mob}$
$P_{J,mob}$	Wahrscheinlichkeit für verschiedenen Anfangs- und Endzustand im Fall mobiler OCCO Dieder
$P_{J,norm}$	Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten $P_{J,mob}$ zu $P_{J,z}$
$P_{J,z}$	Wahrscheinlichkeit für verschiedenen Anfangs- und Endzustand im Fall zufällig ausgewählter OCCO Dieder
$P_{mob}$	Verteilung der mobilen Teilchen entlang der Kettenposition $n$
$q$	Betrag des Streuvektors
$r_{krit}$	Mindestverschiebung hochmobiler Teilchen
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$\nu$	Schiefe einer Verteilung
$\vec{b}$	Bindungsvektor im Rouse Modell)
$\vec{e}$	Einheitsvektor
$\vec{R}_e$	End-zu-End Vektor
$\vec{R}_n$	Ortsvektor zu Kettensegment $n$
$\vec{X}_p$	Normalkoordinaten der Rousemode mit Ordnung $p$
$X_{pq}$	Korrelationsfunktion der Moden $p$ und $q$
ISF	inkohärente intermediäre Streufunktion
MSD	Mittlere quadratische Verschiebung
OCF	Orientierungsautokorrelationsfunktionen

---

---

## Curriculum vitae

---

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

---

## Danksagung

---

Ich bin mir nicht sicher ob man beim Schreiben einer Dissertation mehr über das Promotionsthema oder aber über sich selbst lernt. Vollkommen sicher bin ich mir allerdings darüber, dass die Entscheidung zur Promotion der absolut richtige Weg für mich war und ich möchte die Chance nutzen, mich bei allen die mich auf diesem mitunter steinigen Weg unterstützt haben sehr herzlich zu bedanken.

- Prof. Dr. Michael Vogel danke ich für das interessante Thema und die optimale Betreuung. Er hatte stets ein offenes Ohr für meine Fragen und seine empathische Art führte zu einem sehr angenehmen Arbeitsklima.
- Prof. Dr. Dieter Bingemann danke ich für fruchtbare Diskussionen und seine teilweise faszinierend andere Sicht auf die Dinge.
- Dr. Markus Rosenstihl bin ich zu großem Dank für seine exzellente Hilfe bei Computerproblemen aller Art verpflichtet. Durch seine Aura der absoluten Ruhe wurde der Festplattencrash 1 Tag vor Abgabe deutlich erträglicher.
- M.Sc. Patrick Henritzi danke ich für die gute Zusammenarbeit und die entspannte Atmosphäre im Büro, es hat Spaß gemacht dort zu arbeiten. Das Herzberg-Zimmer: Promovieren like a Boss
- M.Sc. Felix Klameth möchte ich für den angeregten Gedankenaustausch innerhalb der theoretischen Physik und der Wirtschaftswissenschaften danken.
- Dipl.-NanoSc. Kerstin Kämpf danke ich für Ihre interessanten und guten Denkanstöße und ihre durchweg hilfsbereite Art.
- M.Sc. Alexander Janz für seine interessanten Ausführungen zur Finanzmathematik.
- B. Sc. Patrick Wieth danke ich im Voraus für die weiterführende Kontrolle zur Einhaltung der Breuberg-Regeln<sup>7</sup>.
- Meinen bisher nicht erwähnten Bachelor- und Masterstudenten B. Sc. Stephan Hillmann, M. Sc. Svenja Ullmann, B. Sc. Andreas Bischof, Timothy Wohlfromm danke ich für die spannende und lehrreiche Arbeit mit Ihnen.
- Allen Mitgliedern der AG Vogel und der AG Fujara für das mehr als freundliche Arbeitsklima, sowie die schönen und langen Grillabende.
- Ernst Schaffner für seinen exzellenten Schulunterricht, der viele für das Studium der Physik begeisterte.
- Katharina, Reinhold und Winfried bin ich für die philosophischen Abende mit vorzüglichem Essen sehr dankbar.
- Zu ganz besonderem Dank bin ich meinen Eltern verpflichtet, die mich förderten ohne zu fordern, mich führten ohne in eine Richtung zu lenken und mich stets ermunterten meine Ziele weiter zu verfolgen. Danke!
- Zuletzt, dafür aber in besonderem Maße, möchte ich mich bei meiner Freundin Sarah Kern für Ihr Verständnis und Ihre unnacharmliche Art bedanken, womit es Ihr immer mühelos gelingt für Entspannung zu sorgen.

---

7

Breuberg-Regel #1: Gefragt wird nicht!  
Breuberg-Regel #2: Der Strom darf nicht abreißen!